



**HAL**  
open science

# Influence du fer et autres éléments traces issus des sources hydrothermales peu profondes sur la biogéochimie marine dans le Pacifique Sud-Ouest

Chloé Tilliette

► **To cite this version:**

Chloé Tilliette. Influence du fer et autres éléments traces issus des sources hydrothermales peu profondes sur la biogéochimie marine dans le Pacifique Sud-Ouest. Milieux et Changements globaux. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS046 . tel-04075742

**HAL Id: tel-04075742**

**<https://theses.hal.science/tel-04075742>**

Submitted on 20 Apr 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Sorbonne Université

École Doctorale des Sciences de l'Environnement d'Île-de-France (ED 129)

Laboratoire d'Océanographie de Villefranche

UMR 7093 – SU – CNRS

# **Influence du fer et autres éléments traces issus des sources hydrothermales peu profondes sur la biogéochimie marine dans le Pacifique Sud-Ouest**

Thèse présentée par Chloé TILLIETTE

En vue de l'obtention du grade de Docteur de Sorbonne Université

Spécialité : Biogéochimie Marine

Soutenue publiquement le 31 mars 2023

au Laboratoire d'Océanographie de Villefranche

Devant le jury composé de :

Pr. Stéphane Blain (Sorbonne Université, France)  
Pr. Ilana Berman-Frank (University of Haifa, Israel)  
Dr. François Lacan (Observatoire Midi-Pyrénées, France)  
Dr. Chrystèle Verati (GéoAzur, France)  
Dr. Ingrid Obernosterer (Sorbonne Université, France)

Président  
Rapportrice  
Rapporteur  
Examinatrice  
Invitée

Dr. Cécile Guieu (Sorbonne Université, France)  
Dr. Frédéric Gazeau (Sorbonne Université, France)

Directrice de thèse  
Co-encadrant de thèse



# Liste des publications et communications

## Articles parus dans des revues

---

**Tilliette, C.**, Taillandier, V., Bouruet-Aubertot, P., Grima, N., Maes, C., Montanes, M., Sarthou, G., Vorrath, M.-E., Arnone, V., Bressac, M., Gonzalez-Santana, D., Gazeau, F. and Guieu, C. (2022). Dissolved iron patterns impacted by shallow hydrothermal sources along a transect through the Tonga-Kermadec arc. *Global Biogeochemical Cycles*, 36. <https://doi.org/10.1029/2022GB007363>.

Lory, C., Van Wambeke, F., Fourquez, M., Barani, A., Guieu, C., **Tilliette, C.**, Marie, D., Nunige, S., Berman-Frank, I. and Bonnet S. (2022). Assessing the contribution of diazotrophs to microbial Fe uptake using a group specific approach in the Western Tropical South Pacific Ocean. *ISME Communications*, 2, 41. <https://doi.org/10.1038/s43705-022-00122-7>.

## Articles à paraître dans des revues

---

**Tilliette, C.**, Gazeau, F., Portlock, G., Bonnet, S., Guigue, C., Leblond, N., Lory, C., Marie, D., Montanes, M., Pulido-Villena, E., Sarthou, G., Tedetti, M., Vorrath, M.-E., Whitby, H. and Guieu, C. (en révision). Influence of shallow hydrothermal fluids on the functioning of planktonic communities. *TONGA special issue in Frontiers in Marine Science*.

**Tilliette, C.**, Gazeau, F., Chavagnac, V., Leblond, N., Montanes, M., Leblanc, K., Schmidt, S., Charrière, B., Bhairy, N., and Guieu, C. (en préparation). Temporal and spatial variability in the hydrothermal signature of sinking particles and sediments in the Western Tropical South Pacific Ocean. *Marine Chemistry*.

Bonnet, S., Guieu, C., Taillandier, V., Boulart, C., Bouruet-Aubertot, P., Gazeau, F., Bressac, M., Knapp N., A., Cuypers, Y., Gonzalez-Santana, D., Forrer J., H., Grisoni, J.-M., Grosso, O., Habasque, J., Jardin-Camps, M., Leblond, N., Le Moigne, F., Lebourges-Dhaussy, A., Lory, C., Nunige, S., Pulido-Villena, E., Rizzo L., A., Sarthou, G. and **Tilliette, C.** (en révision). Natural iron fertilization by shallow hydrothermal sources fuels diazotroph blooms in the Ocean. *Science*.

Dulaquais, G., Fourrier, P., Riso, R., **Tilliette, C.** and Guieu, C. (en préparation). The role of humic type ligands in the bioavailability and stabilization of dissolved iron in the Western Tropical South Pacific Ocean. *TONGA special issue in Frontiers in Marine Science*.

Mahieu, L., Whitby, H., Tedetti, M., Guigue, C., Portlock, G., Dulaquais, G., **Tilliette, C.**, Lefevre, D., Sarthou, G., Planquette, H., Bressac, M., Bonnet, C., Guieu, C. and Salaun, P. (en préparation). Dissolved organic matter characteristics in term of iron-binding ligand properties and fluorescence related to the iron cycle in the Western Tropical South Pacific during the TONGA cruise (GPpr14). *TONGA special issue in Frontiers in Marine Science*.



Portlock, G., **Tilliette, C.**, Bonnet, S., Guieu, C., Whitby, H. and Salaun, P. (en préparation). Thiol and humic substance distribution in the oligotroph and hydrothermal waters of the Western South Tropical Pacific. *TONGA special issue in **Frontiers in Marine Science***.

Pulido-Villena, E., Van Wambeke, F., Nunige, S., **Tilliette, C.**, Bonnet, S. and Guieu, C. (en préparation). Distinct patterns of microbial utilization of dissolved organic phosphorus under varying influence of shallow hydrothermal sources in the Western Tropical South Pacific. *TONGA special issue in **Frontiers in Marine Science***.

Mériguet, Z., Vilain, M., Baudena, A., Guieu, C., **Tilliette, C.**, Bonnet, S., Habasque, J., Lebourges-Dhaussy, A., Bhairy, N. and Lombard, F. (en préparation). Plankton response to hydrothermal iron inputs along the Tonga-Kermadec arc: from community structuring to trophic transfer. *TONGA special issue in **Frontiers in Marine Science***.

Vigier, N., Weppe, L., **Tilliette, C.**, Chavagnac, V., Boulart, C., Thibon, F., Lombard, F., Montanes, M., Bonnet S. and Guieu C. (en préparation). Impact of shallow hydrothermalism on lithium content and lithium isotope composition of marine plankton. *TONGA special issue in **Frontiers in Marine Science***.

---

#### Articles parus dans des revues utilisant les données de fer dissous

---

Filella, A., Riemann, L., Van Wambeke, F., Pulido-Villena, E., Vogts, A., Bonnet, S., Grosso, O., Diaz, J. M., Duhamel, S. and Benavides, M (2022). Contrasting roles of DOP as a source of phosphorus and energy for marine diazotrophs. ***Frontiers in Marine Science***, 9. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.923765>.

---

#### Communications orales lors de congrès internationaux

---

Vigier, N., Weppe, L., **Tilliette, C.**, Chavagnac V., Boulart, C., Thibon, F., Lombard, F., Montanes, M., Guieu, C. and Bonnet S. (2022). Impact of shallow hydrothermalism on lithium content and lithium isotope composition of marine plankton. ***Goldschmidt 2022***, Hawaii, Etats-Unis, 10-15 juillet.

**Tilliette, C.**, Taillandier, V., Bouruet-Aubertot, P., Grima, N., Maes, C., Montanes, M., Sarthou, G., Vorrath, M.-E., Arnone, V., Bressac, M., Gonzalez-Santana, D., Gazeau, F. and Guieu, C. (2022). Dissolved iron patterns impacted by shallow hydrothermal sources along a transect through the Tonga-Kermadec arc. ***Ocean Science Meeting***, 28 février-4 mars.

Fourrier, P., Dulaquais, G., Riso, D. R., Guieu, C. and **Tilliette, C.** (2021). Vertical and spatial distribution of the iron-humic complex during the TONGA GPpr14 expedition. ***Goldschmidt 2021***, 4-9 juillet.

## Communications orales lors de groupes de travail internationaux

---

**Tilliette, C.**, Taillandier, V., Bouruet-Aubertot, P., Grima, N., Maes, C., Montanes, M., Sarthou, G., Vorrath, M.-E., Arnone, V., Bressac, M., Gonzalez-Santana, D., Gazeau, F. and Guieu, C (2021). Dissolved iron distribution along the Tonga transect. Second meeting TONGA, Villefranche-sur-Mer, France, 30 juin-1<sup>er</sup> juillet.

**Tilliette, C.**, Gazeau, F., Portlock, G., Bonnet, S., Guigue, C., Leblond, N., Lory, C., Marie, D., Montanes, M., Pulido-Villena, E., Sarthou, G., Tedetti, M., Vorrath, M.-E., Withby, H and Guieu C. (2021). Influence of shallow hydrothermal fluid release on the functioning of phytoplankton communities. Second meeting TONGA, Villefranche-sur-Mer, France, 30 juin-1<sup>er</sup> juillet.

**Tilliette, C.**, Taillandier, V., Bouruet-Aubertot, P., Grima, N., Maes, C., Montanes, M., Sarthou, G., Vorrath, M.-E., Arnone, V., Bressac, M., Gonzalez-Santana, D., Gazeau, F. and Guieu, C (2020). Dissolved iron distribution and water masses along the cruise transect. Premier meeting TONGA, 8-9 décembre.

**Tilliette, C.**, Gazeau, F., Portlock, G., Bonnet, S., Guigue, C., Leblond, N., Lory, C., Marie, D., Montanes, M., Pulido-Villena, E., Sarthou, G., Tedetti, M., Vorrath, M.-E., Withby, H and Guieu C. (2020). Phytoplankton biomass and exported material during mixing experiments. Premier meeting TONGA, 8-9 décembre.

## Science Highlights

---

Jeandel, C., d'après l'article de **Tilliette, C.** et al. (2022). The Tonga Arc, an iron boundary in the South West Pacific Ocean, 31 Août 2022, GEOTRACES Science Highlights. <https://www.geotraces.org/the-tonga-arc-an-iron-boundary-in-the-south-west-pacific-ocean/>.



# Résumé

L'océan Pacifique Sud-Ouest a été identifié comme un point chaud de fixation de diazote ( $N_2$ ) par les organismes diazotrophes, arborant des taux de fixation parmi les plus élevés des océans du globe. Le succès de ces espèces repose sur les concentrations non limitantes en fer dissous (DFe) dans la couche photique de la région, dont l'origine demeure méconnue. Dans le cadre de ce travail de thèse, la distribution du DFe a été étudiée le long d'un transect de 6100 km, allant de Nouméa jusqu'aux eaux de la gyre et traversant le Bassin de Lau et l'Arc des Tonga (175 °E à 166 °W, le long de 19–21 °S). Combinées avec une analyse optimale multiparamétrique des masses d'eau, les anomalies de DFe ont été déterminées sur la zone du transect, les plus notables étant présentes le long de l'Arc des Tonga. Les résultats ont démontré que les masses d'eau d'origine lointaine alimentant le Bassin de Lau ne peuvent expliquer les concentrations observées en surface dans cette région, permettant de conclure avec certitude que le DFe provient de sources hydrothermales peu profondes présentes le long de l'arc. Bien qu'une portion non négligeable de cet apport de DFe soit transportée sur de longues distances, une large majorité est rapidement éliminée à proximité des sources sous l'action de divers processus mis en lumière à l'aide d'un modèle en boîte. Outre le fer, les fluides hydrothermaux sont enrichis en de nombreux autres métaux susceptibles d'être toxiques pour les organismes. Ces fluides, directement introduits dans la couche photique, pourraient impacter le phytoplancton. Leur effet a été évalué lors d'une expérience innovante pendant laquelle des communautés planctoniques naturelles ont été soumises à un gradient d'enrichissement en fluides hydrothermaux. Malgré un effet toxique initial de quelques jours, les apports hydrothermaux ont finalement induit des taux de fixation de  $N_2$ , de productivité et d'export de matière organique deux à trois fois plus élevés que dans le contrôle non enrichi. Cet effet fertilisant résulte probablement de la détoxification de l'environnement, riche en de nombreux éléments potentiellement toxiques, par des écotypes résistants capables de produire des ligands forts, les thiols, limitant la biodisponibilité de certains métaux. L'apport additionnel d'éléments fertilisants par les fluides, en particulier le DFe, a ainsi permis la croissance ultérieure des espèces les plus sensibles. Ces résultats expérimentaux, reproduisant fidèlement les observations *in-situ*, confirment l'implication des fluides hydrothermaux peu profonds dans la forte productivité observée dans la région. Les sources hydrothermales ont pu être tracées à différentes échelles spatiales et temporelles par le

déploiement de pièges à sédiments dérivants (durant quelques jours, le long de l'Arc des Tonga) et fixe (durant une année, le long de la dorsale de Lau) et par le carottage des sédiments du fond marin aux sites de déploiement des pièges (échelle de temps géologique). Le traçage Al-Fe-Mn a révélé que le matériel lithogénique exporté à petite et large échelle spatiale dans la région provenait de sources hydrothermales peu profondes et/ou profondes localisées le long de l'Arc des Tonga. Cette empreinte hydrothermale a également été détectée dans les sédiments, notamment à proximité de la dorsale de Lau où la présence d'une importante source active est fortement suspectée. Finalement, les dynamiques similaires observées pour l'export de particules d'origine biologique et hydrothermale suggèrent que la production de surface serait liée aux apports hydrothermaux dans la couche photique. En conclusion, ce travail de thèse a démontré l'impact de sources hydrothermales peu profondes sur le cycle des éléments traces, notamment du fer, dans la colonne d'eau et les sédiments, ainsi que leur lien avec la productivité biologique dans la région du Pacifique Sud-Ouest.

**Mots-clés :** Cycle du fer et autres métaux traces, sources hydrothermales peu profondes, particules exportées et sédimentées, communautés phytoplanctoniques, fertilisation biologique, processus biogéochimiques

# Abstract

The Western Tropical South Pacific Ocean has been identified as a hotspot for dinitrogen ( $N_2$ ) fixation by diazotrophic organisms, with some of the highest rates recorded in the global ocean. The success of these species relies on non-limiting concentrations of dissolved iron (DFe) in the photic layer of the region, whose origin remains unclear. In this thesis work, the distribution of DFe was studied along a 6100-km transect from Noumea to the gyre waters, crossing the Lau Basin and the Tonga Arc (175°E to 166°W, along 19-21°S). Combined with an optimal multiparametric water mass analysis, DFe anomalies were determined over the transect area, the most notable being present along the Tonga Arc. The results demonstrated that water masses of remote origin entering the Lau Basin could not explain the concentrations observed at the surface in this region, leading to the confident conclusion that DFe originates from shallow hydrothermal sources present along the arc. Although a non-negligible portion of this DFe input is transported over long distances, a large majority is rapidly removed near the sources through a variety of processes highlighted by a box model. Besides iron, hydrothermal fluids are enriched in numerous other metals that may be toxic to organisms. These fluids, introduced directly into the photic layer, could have an impact on phytoplankton. Their effect was evaluated in an innovative experiment during which natural plankton communities were subjected to an enrichment gradient of hydrothermal fluids. Despite an initial toxic effect of a few days, hydrothermal inputs ultimately induced  $N_2$  fixation, productivity and organic matter export rates two to three times higher than those of the non-enriched control. This fertilizing effect probably results from the detoxification of the environment, rich in numerous potentially toxic elements, by resistant ecotypes able to produce strong ligands, such as thiols, limiting the bioavailability of certain metals. The additional supply of fertilizing elements by the fluids, in particular DFe, thus allowed the subsequent growth of the most sensitive species. These experimental results, faithfully reproducing the *in-situ* observations, confirm the involvement of shallow hydrothermal fluids in the high productivity observed in the region. Hydrothermal sources could be traced at different spatial and temporal scales through the deployment of drifting (for a few days, along the Tonga Arc) and fixed (for a year, along the Lau Ridge) sediment traps and through the coring of seafloor sediments at the trap deployment sites (geological time scale). Al-Fe-Mn tracing

revealed that the lithogenic material exported at small and large spatial scales in the region originated from shallow and/or deep hydrothermal sources located along the Tonga Arc. This hydrothermal signature has also been detected in the seafloor sediments, particularly in the vicinity of the Lau Ridge where the presence of a major active source is strongly suspected. Finally, the similar patterns observed for the export of biological and hydrothermal particles suggest that surface production is closely linked to hydrothermal inputs into the photic layer. In conclusion, this thesis work has demonstrated the influence of shallow hydrothermal sources on the fate of trace elements, particularly iron, in the water column and seafloor sediments, and their link to biological productivity in the Western Tropical South Pacific region.

**Keywords:** Cycle of iron and other trace metals, shallow hydrothermal sources, sinking and sedimented particles, phytoplankton communities, biological fertilization, biogeochemical processes.







# Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont pu contribuer à ce travail de thèse.

Je tiens à remercier en premier lieu mes deux directeurs de thèse, Cécile et Fred, pour tout ce qu'ils m'ont apporté pendant ces quatre dernières années tant sur le plan professionnel que personnel. Merci pour leur encadrement attentif, leurs conseils, et pour toutes les compétences qu'ils auront pu me transmettre dans le domaine de la biogéochimie marine. Un merci tout particulier à Cécile, la plus passionnée de toutes les cheffes. Merci pour ta disponibilité de tous les instants, pour ton écoute et ta patience et pour avoir toujours été aussi positive et bienveillante ! Merci pour toutes tes idées farfelues qui ont grandement et réellement enrichi ce travail de thèse et d'avoir fait ton possible pour que ces quatre années se déroulent dans les meilleures conditions. Ce manuscrit n'aurait probablement pas vu le jour sans tous tes précieux inputs. Fred, merci de m'avoir fait confiance dès le Master 2, pour ton humour décalé et pour toujours avoir réussi à m'accorder du temps malgré ton planning chargé. Ce fut un véritable plaisir de travailler avec vous deux !

J'aimerais également remercier les membres de mon jury : Ilana et François Lacan d'avoir acceptés d'être les rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Chrystèle Verati, Ingrid Obernosterer et Stéphane Blain d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie les membres de mon comité de thèse, Alessandro, Géraldine et Sophie, qui ont suivi de très près mon travail pendant ces années de thèse et m'ont toujours guidé avec bienveillance et optimisme.

Je remercie tout l'équipage de L'ATALANTE présent durant la campagne océanographique TONGA pour cette incroyable expérience en votre compagnie et pour toute votre aide à bord. Je remercie, bien sûr, Matthieu, Veronica, Géraldine et David G.-S., la super team des métaux traces, pour avoir prélevé tous mes échantillons de fer. Merci à l'électronicien, David, d'avoir trouvé une solution pour le container des minicosmes et sans qui les expériences n'auraient pu avoir lieu. Je remercie également toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de celles-ci.

Je remercie Valérie Chavagnac pour les discussions très constructives au sujet du matériel exporté et sédimenté qui m'auront été d'une grande aide.

Je remercie Samir de m'avoir formé pendant mon stage de Master 2 aux analyses de chimie des carbonates qui m'auront été bien utiles durant cette thèse. Je remercie Maia pour m'avoir enseigné les mesures de chlorophylle, de sels nutritifs et d'ammonium, pour avoir toujours été si patiente, à l'écoute et pour ne m'avoir jamais refusé son aide.

Je remercie Vincent de m'avoir guidé dans les méandres de l'océanographie physique.

Je remercie la vieille bécane de la FIA-CL d'avoir finalement accepté de se laisser apprivoiser après ces 6 mois de dur labeur.

Je remercie les gestionnaires, Amandine, Linda et Anne, indispensables à notre vie au labo. Je remercie Rodolphe et Isabelle pour leur gentillesse et pour avoir pensé et contribué au bien-être de l'ensemble des étudiants durant leur travail de thèse.

Je remercie l'école doctorale des Sciences de L'Environnement d'avoir financé ce travail et de m'avoir permis de travailler sur ce sujet si passionnant. Merci particulièrement à Pascale pour son implication et l'aide qu'elle m'a apporté.

À présent, je tiens à adresser des remerciements tout particuliers aux personnes qui ont partagé mon quotidien durant cette thèse.

Avant tout, je souhaiterais remercier les personnes avec qui j'ai pu passer des moments inoubliables lors de ce long périple de 35 jours au milieu du Pacifique. Merci à Jean-Philippe G., aka Georges Tupou, premier du nom, pour ces innombrables parties de rire, ces agréables discussions nocturnes en compagnie des requins longimanes et pour ce soutien (enfin, la plupart du temps) jusqu'à la fin de cette thèse. Eh eh, c'est bientôt mon tour de pouvoir être appelée docteur. Et gloire au TUBE ! Un énorme merci à Jean-Michel pour les moments agréables et pour ce souvenir inoubliable de l'essai de ta combinaison de survie (dommage qu'on n'ait pas filmé franchement !). Merci à Céline de m'avoir laissé manœuvrer le navire quelques instants pour le rediriger vers le chemin du retour (et à Gérard pour avoir complimenté mes talents de capitaine !). Merci à Jean-Philippe C. pour les discussions sympas et pour m'avoir passé cette copie du concert de Rammstein qui a accompagné mes soirées sur le pont (et que j'écoute encore !). Merci à Jérôme, Philippe et Noric avec qui j'ai pu partager d'agréables discussions et que j'ai eu la chance de recroiser au retour à bord de l'avion (un merci particulier pour ces coups de pied incessants dans le siège pendant ces 10 h de vol (je sais plus qui c'était donc je vous maudis tous les trois)). Un merci particulier à Philippe et à son oreiller magique qui m'ont évité de me manger le mur de ma couchette lors des nuits agitées (oui, oui). Merci à Cathy pour ta bonne humeur de tous les jours et ton écoute. Merci à (dame) Céline D. pour tes folies lors des soirées même si « ce qui se passe sur le bateau reste, reste sur le bateau ». Merci à Mathilde qui m'aura fait bien rire et à Estelle, son acolyte. Merci à Caro pour avoir été une super colocataire de cabine. Merci à Nagib pour m'avoir mis du Adèle dans la tête à chaque remontée de filets. Merci à Hubert pour toutes ces discussions agréables à bord et à Nouméa. Merci à Marie-Maëlle, Ilana, Elvi, Cédric, Géraldine, Matthieu, Sophie, Lucie, Guillaume, France, Joris, Karine et William pour ces moments de partage. Et enfin, toutes mes pensées vont au VMP, aka le balai à chiottes, perdu durant cette campagne au fin fond du Pacifique à cause de l'histrionisme d'un homme (promis, je poucave pas). Rest in Pacific (R.I.P), comme on dit !

Je remercie Aurélie d'avoir été là pendant une grosse partie de cette thèse, que nous avons partagé littéralement au jour le jour, en tant que collègues de bureau mais surtout en tant qu'amies. Merci d'avoir été un soutien sans faille et d'avoir rendu ces années bien moins pénibles. Merci pour également pour tous ces moments partagés ensemble hors du labo, pour tous ces

débats totalement weird et pour tous ces fous rires. Cette thèse n'aurait probablement pas eu la même saveur sans toi (et je ne parle pas de tes plats qui arrachent littéralement la gueule). Merci d'être encore là aujourd'hui (même si c'était quand même bien moins drôle au labo cette année sans toi !).

Je remercie Marie pour avoir eu le courage de faire ce que nous aurions dû faire depuis longtemps. Promis, je viendrais à ta soutenance même si ça parle de ~~monstrueux cafards des mers~~ copépodes. Il me tarde de te revoir, sale gueuse.

Je remercie Maryline, ma partenaire des manips casse-tête, pour m'avoir appris à régner en salle blanche, m'avoir secondé pour les mesures avec la vieille bécane et pour toutes nos discussions agréables. Merci de m'avoir accepté en tant que colocataire temporaire dans ton super (mais bordélique) bureau. Merci pour toutes les discussions agréables le midi (parfois à l'incrust') et pendant nos petites pauses café. Je compte sur toi pour prendre soin de la vénérée colonne de cadmium.

Je remercie Charlotte pour sa bonne humeur maladive (et c'est transmissible en plus), pour avoir critiqué ma plante de bureau (encore en vie à au moins 10 %) chaque jour et pour ces supers moments à la Trinquette, au Mékong et à tous les autres endroits servant à boire ou à manger que l'on a pu visiter. D'ailleurs, tu savais que je travaille sur les sources hydrothermales ? Mais naaaaaan ! Des bisous au petit toutou Pépito !

Je remercie tous mes collègues de l'open-space : Aurélie, Amélie (et ses tuiles !), Alexandre, Zoé, Sophie, Alberto, Ana-Luzia, Camille, Corine (et pour ses petits gâteaux et son vénéré brumisateur !), Julien, Domitille, Louis. R.I.P à toutes les plantes qui n'ont pas survécu à son atmosphère lugubre.

Je remercie toutes les personnes qui ont, à un moment ou à un autre, rendu cette thèse plus agréable : Maia, Manon, Emilie, Emma, Audrey, Ilaria, Anais, (Dr.) Chloé, Laetitia D. (merci pour toutes ces petites cartes de Noël faites maison !), Emmanuelle, Samir (et ses gâteaux algériens), Marie H, Paul, Alice.

Je remercie les collègues de la pause-café à Jean-Maetz (et merci Maryline de m'avoir conviée de nombreuses fois) pour ces moments agréables : Nathalie L. (aka madame la Baronne), Cécile (encore toi !), Thierry, Matthieu, Ilaria, Nathalie V. Merci tout particulier à Nathalie L. pour ne m'avoir jamais refusé ton aide et pour ces parties de rire devant l'ICP.

Merci à toutes les personnes avec qui j'ai partagé des moments inoubliables durant cette aventure dans la région de Nice : Claire, Lana, Tara, Hannah, Mathilda, Lisa, Faten, Marie.

Je remercie Fred et Lyn pour les petites surprises chaque fois (ou pas) que l'on allait au Mékong et pour avoir été aussi adorables. Je remercie le Pétrin pour m'avoir offert de nombreux cakes coco (et Nexus parce qu'il est trop mignoon) ! Je remercie Mimi pour les petites papouilles du matin.

Merci à tous mes collègues de la salle, cet endroit vénéré qui n'était nul autre que mon défouloir, pour toutes ces discussions agréables et ces parties de rire entre deux séries.

Je remercie Pamela, pour tout ce qu'elle m'a apporté, et mes Pammies, pour avoir été un vrai soutien et pour être aussi bienveillantes et adorables.

Je remercie mes deux inséparables : Claire et Lana, qui m'ont toujours soutenu de près ou de loin (même en Ecosse !). Merci Claire pour ta bonne humeur et ta joie de vivre quotidienne, ainsi que pour toutes ces virées agréables sur Nice. Merci Lana pour ta personnalité hors norme qui me fera toujours autant rire et pour avoir été là quand j'étais dans le besoin. Bon courage pour ta dernière année (et vive les pucerons) !

Je remercie Delly, aka Bouboule, de m'avoir réveillée chaque matin aux aurores pour avoir sa pâtée et pour ses (trèèèès rares) papouilles. Je l'avoue, t'es trop mignonne (mais le dit pas à Julien stp).

Je remercie Harry, mascotte de Villefranche et squatteur à temps plein, qui a rendu mon séjour dans ce petit village bien plus agréable. Tu nous manques, petit cœur.





Je ne remerciais jamais assez mes amis ch'ti (les meilleurs gens du monde, quoi qu'on en dise !) pour avoir toujours été là malgré la distance. Après neuf années d'absence (déjà !) et les nombreux lieux que j'ai pu visiter, comme l'a dit Orelsan, "tout ce qu'on veut c'est être à la maison". Merci à ma Estelle, mon âme sœur, ma complice, ma partenaire, pour cette amitié infailible que l'on partage depuis 15 ans maintenant (ouch, ça fait mal, on devient des vieux croûtons !) et pour m'avoir accompagné à ce super concert de Rammstein (oui, encore !) au cours de cette dernière année de thèse (ça faisait deux ans qu'on l'attendait, merci le covid). Hâte de remettre ça à München et à Paris ! Merci à ma Perrine, pour ton innocence, ton (gros) grain de folie et pour ta volonté de fer d'entretenir mon patois (y'a drashé, shors l'wassingue !). Merci à

ma Louise, tu me manques. Merci à Isabelle pour avoir toujours cru en moi et pour tous ces débats, discussions et moments de partage. Merci à Marcelle pour ta grande folie et ta joie de vivre.

Je remercie les cinq petits chatons qui crèchent dans mon jardin depuis plusieurs mois (probablement en grande partie grâce aux knackis qu'ils ont midi et soir mais c'est un détail) pour vos petites papouilles et pour être si adorables.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur ceux qui sont là depuis toujours : ma famille. Vos attentions, votre soutien et vos encouragements m'ont accompagné tout au long de ces longues années d'études. Il m'est impossible de trouver les mots pour vous exprimer ma reconnaissance et l'amour que j'ai pour vous.

Je remercie infiniment mon papa (aka Babache) et ma maman (aka Mumu le cubi) (sympa nos blazes, hein), pour tout ce qu'ils m'ont apporté, pour leur confiance en mes choix ~~parents~~ et pour tous les précieux moments partagés ensemble. Merci pour toutes vos visites à Villefranche qui m'ont grandement permis de souffler, et pour m'avoir toujours accueillie à la maison chaque fois que j'en ressentais le besoin. Je remercie particulièrement mon papa qui m'a transmis ses neurones (on ne peut franchement pas dire que ça vient de toi, maman, désolé. Vois le bon côté des choses, au moins t'es drôle ! oui, lui aussi, je sais, mais oublie ce détail), mais également sa passion pour la collection de cartes Pokémon (docteurs et fan de Pokémon, le décalage). Merci maman de me faire toujours autant rire. Je te jure, si tu n'existais pas, il faudrait t'inventer (et tout le monde le dit) ! Je vous aime de tout mon cœur.

Merci à mes bébés d'amour sur quatre pattes : ma Anubis aka Nunu , ma petite Twix , ma Zelda , mes deux petites Ninettes  et la petite dernière, Onyx aka Nynyx (en espérant que tu sois moins tarée au moment où je soutiendrais cette thèse, même si ce n'est pas gagné...)

Merci à mon frère, Maxence, pour m'avoir offert une collection de graines qui a permis d'entretenir la jungle qu'était mon palace de 20 m<sup>2</sup> (plus de 60 plantes quand même ! enfin, avant que Julien ne doive s'en occuper...) et pour toujours avoir le mot pour taquiner notre mère (n'oublie pas de lui montrer son décollage de fusée du jour).

Je remercie ma mamie qui, du haut de ses 92 ans, ne changera jamais ! Je pense à toi très fort.

Je remercie Daniel d'avoir pensé à m'envoyer tous les articles d'océanographie sur lesquels il tombait et pour être aussi insupportable (🛒 🛒 🛒).

Merci à René, mon papi de cœur, pour me faire toujours autant rire et pour nos discussions parfois tordues (non, je ne développerai pas), merci à Monique pour ces parties de cartes et ces discussions très agréables ainsi que pour ces merveilleux repas provençaux (vive les tomates !).

Pour finir, merci à Juju, sans qui je n'aurai sûrement pu terminer ce travail, pour m'avoir soutenue (pour ne pas dire supportée) jusqu'à la fin. (mais surtout merci à mes Pikachu krkrkrkrkr) (et à mon Radis Bleu aussi) (D'ailleurs, un tel accomplissement professionnel mériterait un autre Pikachu). **Bu ♥**.







*À mon grand-père disparu, Alphonse Bogatzki,*

*et*

*À ma défunte toutou, Zelda,*

*tous deux pourtant toujours dans mon espace-temps.*



# Table des matières

---

Résumé.....	
Abstract .....	
Remerciements.....	
Table des matières.....	
Liste des figures .....	
Liste des tableaux.....	
Liste des abréviations.....	

## CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

---

1. Une oasis dans le désert de l'océan Pacifique Sud-Ouest.....	1
2. Les sources océaniques de fer dissous.....	5
3. L'hydrothermalisme dans l'océan Pacifique Sud.....	8
3.1. Mécanismes hydrothermaux.....	10
3.2. Les puits de fer hydrothermal.....	16
3.3. Le contexte de l'hydrothermalisme dans l'océan Pacifique Sud-Ouest.....	20
3.4. Impact de l'hydrothermalisme peu profond sur la biogéochimie du Bassin de Lau.....	24
4. Les objectifs du présent travail de thèse.....	28

## CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

---

Introduction.....	1
1. La campagne océanographique TONGA.....	2
2. Analyse du fer dissous dans l'eau de mer.....	6
2.1. Prélèvements des échantillons de fer dissous dans l'eau de mer.....	6
2.2. Méthode de dosage du fer dissous dans l'eau de mer.....	8
2.3. Améliorations apportées au système de FIA-CL pendant le travail de thèse.....	18
2.4. Validation des mesures de fer dissous.....	25
3. Expérience d'enrichissement en fluides hydrothermaux.....	29
3.1. Protocole expérimental de l'expérience d'enrichissement en minicosmes.....	30
3.2. Seconde expérience d'enrichissement en minicosmes.....	38
3.3. Méthodes analytiques des échantillons prélevés.....	41
4. Particules exportées et sédiments du fond océanique.....	56
4.1. Pièges à sédiments.....	56
4.2. Carottage du fond océanique.....	58
4.3. Caractérisation du matériel exporté et sédimenté.....	61

## CHAPITRE III. ORIGINE DU FER DISSOUS ET PROCESSUS IMPACTANT SA DISTRIBUTION DANS LE PACIFIQUE SUD-OUEST

---

1. Présentation de l'étude.....	1
2. Dissolved iron patterns impacted by shallow hydrothermal sources along a transect through the Tonga-Kermadec Arc.....	2

2.1.	<i>Abstract</i> .....	4
2.2.	<i>Introduction</i> .....	5
2.3.	<i>Materials and Methods</i> .....	7
2.4.	<i>Results</i> .....	17
2.5.	<i>Discussion</i> .....	29
2.6.	<i>Conclusion</i> .....	41
2.7.	<i>Acknowledgements and Data</i> .....	43
3.	Synthèse de l'étude .....	44
4.	Contributions des auteurs à l'étude.....	46

## **CHAPITRE IV. INFLUENCE DES APPORTS HYDROTHERMAUX PEU PROFONDS SUR LES COMMUNAUTES PLANCTONIQUES**

---

1.	Présentation de l'étude.....	1
2.	<i>Influence of shallow hydrothermal fluid release on the functioning of phytoplankton communities</i> .....	2
2.1.	<i>Abstract</i> .....	4
2.2.	<i>Introduction</i> .....	5
2.3.	<i>Materials and methods</i> .....	8
2.4.	<i>Results</i> .....	17
2.5.	<i>Discussion</i> .....	25
2.6.	<i>Conclusion</i> .....	36
2.7.	<i>Conflict of Interest</i> .....	37
2.8.	<i>Author Contributions</i> .....	38
2.9.	<i>Funding</i> .....	39
2.10.	<i>Acknowledgements</i> .....	40
2.11.	<i>Data Availability Statement</i> .....	41
3.	Synthèse de l'étude .....	42
4.	Contributions des auteurs à l'étude.....	44

## **CHAPITRE V. VARIABILITE SPATIO-TEMPORELLE DE LA SIGNATURE HYDROTHERMALE DES PARTICULES EXPORTEES DANS LE BASSIN DE LAU**

---

1.	Présentation de l'étude.....	1
2.	<i>Temporal and spatial variability in the hydrothermal signature of sinking particles and sediments in the Western Tropical South Pacific Ocean</i> .....	2
2.1.	<i>Abstract</i> .....	4
2.2.	<i>Plain Language Summary</i> .....	5
2.3.	<i>Introduction</i> .....	6
2.4.	<i>Material and methods</i> .....	9
2.5.	<i>Results</i> .....	14
2.6.	<i>Discussion</i> .....	22
2.7.	<i>Conclusion</i> .....	35
2.8.	<i>Declaration of Competing Interest</i> .....	38
2.9.	<i>Acknowledgements</i> .....	39
2.10.	<i>Data availability</i> .....	40
3.	Synthèse de l'étude .....	41
4.	Contributions des auteurs à l'étude.....	43

## CHAPITRE VI. SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES

---

1. Synthèse des travaux de thèse.....	1
2. Hypothèses sur le rôle des apports de fer hydrothermal dans les environnements LNLC .....	8
2.1. Sources hydrothermales peu profondes : une meilleure efficacité de fertilisation ?.....	9
2.2. Sources hydrothermales peu profondes : une prépondérance à l'échelle du globe ?.....	12
3. Vers une réévaluation de l'impact des sources hydrothermales à l'échelle du globe ? .....	16

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## ANNEXES

---

Liste des publications et communications.....	3
<b>MATERIEL SUPPLEMENTAIRE DU CHAPITRE II : "MATERIEL ET METHODES"</b>	
1. Figures.....	1
<b>MATERIEL SUPPLEMENTAIRE DU CHAPITRE III : "DISSOLVED IRON PATTERNS IMPACTED BY SHALLOW HYDROTHERMAL SOURCES THROUGH A TRANSECT ALONG THE TONGA-KERMADEC ARC"</b>	
1. Introduction .....	3
2. Texts.....	4
3. Figures.....	8
4. Tables.....	19
<b>MATERIEL SUPPLEMENTAIRE DU CHAPITRE IV : "INFLUENCE OF SHALLOW HYDROTHERMAL FLUID RELEASE ON THE FUNCTIONING OF PHYTOPLANKTON COMMUNITIES"</b>	
1. Texts.....	21
2. Figures.....	26
3. Tables.....	32
<b>MATERIEL SUPPLEMENTAIRE DU CHAPITRE V : "TEMPORAL AND SPATIAL VARIABILITY IN THE HYDROTHERMAL SIGNATURE OF SINKING PARTICLES AND SEDIMENTS IN THE WESTERN TROPICAL SOUTH PACIFIC OCEAN"</b>	
1. Texts.....	35
2. Figures.....	36
3. Tables.....	42



# Liste des figures

## CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

---

<i>Figure I-1. Carte du Pacifique Sud-Ouest (150 °E-170 °W).....</i>	<i>1</i>
<i>Figure I-2. Cartes de l'océan Pacifique Sud et de ses principaux courants .....</i>	<i>2</i>
<i>Figure I-3. Sections de fixation de diazote, de fer dissous et de chlorophylle-a durant la campagne OUTPACE .....</i>	<i>4</i>
<i>Figure I-4. Schéma conceptuel des différentes sources océaniques de fer dissous .....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I-5. Carte illustrant la "Ceinture de Feu" de l'océan Pacifique.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure I-6. Représentation schématique d'un système hydrothermal .....</i>	<i>11</i>
<i>Figure I-7. Photographies des fractures de la croûte et des différents systèmes hydrothermaux .....</i>	<i>12</i>
<i>Figure I-8. Représentation schématique d'un système volcanique sous-marin.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure I-9. Schéma de la dispersion d'un panache hydrothermal .....</i>	<i>15</i>
<i>Figure I-10. Schéma conceptuel des puits de fer hydrothermal profond.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure I-11. Schéma illustrant les différents composants des réservoirs de fer dissous et particulaire .....</i>	<i>17</i>
<i>Figure I-12. Carte représentant les sites hydrothermaux connus dans les différents océans du globe.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure I-13. Représentation étape par étape de la formation d'un bassin d'arrière-arc.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure I-14. Bathymétrie et néphélogétrie des volcans sous-marins peu profonds de l'Arc des Tonga.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure I-15. Schéma conceptuel illustrant les objectifs du présent travail de thèse. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figure I-16. Schéma conceptuel illustrant la diversité des équipements océanographiques utilisés .....</i>	<i>32</i>

## CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

---

<i>Figure II-1. Transects de la campagne océanographique TONGA.....</i>	<i>3</i>
<i>Figure II-2. Anomalies acoustiques observées à la station LD 5-T5.....</i>	<i>4</i>
<i>Figure II-3. Photographies de la Rosette Trace Metal clean (TMR) lors de la campagne TONGA .....</i>	<i>7</i>
<i>Figure II-4. Schémas du phénomène de chimiluminescence et de la réaction de chimiluminescence .....</i>	<i>8</i>
<i>Figure II-5. Schéma de l'appareillage du système de dosage du fer .....</i>	<i>10</i>
<i>Figure II-6. Graphique illustrant la détermination du blanc machine.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure II-7. Graphique illustrant une droite de calibration réalisée avant la mesure des échantillons de fer.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure II-8. Schéma des deux protocoles de purification du luminol utilisés pendant le travail de thèse .....</i>	<i>19</i>
<i>Figure II-9. Illustrations détaillant le protocole de préparation de la colonne de 8-HQ.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure II-10. Schéma représentant l'assemblage de la colonne de préconcentration .....</i>	<i>23</i>
<i>Figure II-11. Système expérimental des expériences d'enrichissement en fluides hydrothermaux.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II-12. Protocole expérimental de l'approche en gradient utilisée pour l'expérience de mélange .....</i>	<i>32</i>
<i>Figure II-13. Carte illustrant la position des end-members échantillonnés pour l'expérience en minicosmes .....</i>	<i>34</i>
<i>Figure II-14. Photographies des prélèvements lors de l'expérience en minicosmes.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure II-15. Dynamique temporelle de la biomasse en chlorophylle-a en fonction du gradient d'ajout de fluide....</i>	<i>38</i>
<i>Figure II-16. Protocole expérimental de l'approche en gradient de la seconde expérience de mélange .....</i>	<i>40</i>
<i>Figure II-17. Schéma analytique des mesures de nitrites et de nitrates à l'échelle nanomolaire.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure II-18. Représentation schématique de l'analyse en cytométrie en flux.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure II-19. Représentation schématique de l'analyse par EA-IRMS.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure II-20. Schématisation de la mesure des composés thiolés par voltammétrie.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure II-21. Photographies du déploiement des pièges à sédiments PPS-5.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure II-22. Photographies du déploiement du carottier multiple et de la collecte des carottes .....</i>	<i>58</i>
<i>Figure II-23. Distributions d'un même échantillon en nombre et en volume de particules .....</i>	<i>59</i>



### CHAPITRE III. ORIGINE DU FER DISSOUS ET PROCESSUS IMPACTANT SA DISTRIBUTION DANS LE PACIFIQUE SUD-OUEST

---

<i>Figure III-1. Transect of the cruise and location at which the end-members were defined.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure III-2. Sections of the dissolved iron concentrations along the cruise transects .....</i>	<i>18</i>
<i>Figure III-3. Dissolved iron profiles at the different stations of the cruise.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure III-4. Contributions of the different water masses to the cruise transect .....</i>	<i>24</i>
<i>Figure III-5. Theoretical dissolved iron concentrations and iron anomalies along the cruise transect .....</i>	<i>27</i>
<i>Figure III-6. Budget for substations T5, T4 and T3 of LD 5 and cartoon of plume dispersion.....</i>	<i>37</i>

### CHAPITRE IV. INFLUENCE DES APPORTS HYDROTHERMAUX PEU PROFONDS SUR LES COMMUNAUTES PHYTOPLANCTONIQUES

---

<i>Figure IV-1. Methods used for the hydrothermal fluid enrichment experiment.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure IV-2. Temporal dynamics of dissolved iron concentrations for a gradient of fluid addition.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure IV-3. Temporal dynamics of non-cyanobacterial phytoplankton biomass for a gradient of fluid addition.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure IV-4. Cumulated net primary production and dinitrogen fixation during the experiment.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure IV-5. Concentration of metals and carbon per g of collected matter in traps .....</i>	<i>24</i>
<i>Figure IV-6. Summary diagram of the hydrothermal fluid enrichment experiment .....</i>	<i>27</i>
<i>Figure IV-7. Conceptual diagram of the stepwise responses of communities to hydrothermal fluid addition.....</i>	<i>35</i>

### CHAPITRE V. VARIABILITE SPATIO-TEMPORELLE DE LA SIGNATURE HYDROTHERMALE DES PARTICULES EXPORTEES DANS LE BASSIN DE LAU

---

<i>Figure V-1. Transect of the cruise and instrumentation deployed at each station .....</i>	<i>8</i>
<i>Figure V-2. Temporal dynamics of exported material in drifting and fixed sediment traps.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure V-3. Excess of metal (<math>E_{XS}</math>) in each slice of sediments relative to reference pelagic clays .....</i>	<i>19</i>
<i>Figure V-4. Grain size distribution averaged for all sediment slices at each station .....</i>	<i>20</i>
<i>Figure V-5. <math>Fe_{cfb}</math>, <math>Mn_{cfb}</math> and <math>Al_{cfb}</math> ternary diagrams for sinking material and for seafloor sediments .....</i>	<i>27</i>
<i>Figure V-6. Scanning electron microscopy views of dry material collected at 1000 m at station 10.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure V-7. Summary diagram of the main results of the present study.....</i>	<i>35</i>

### CHAPITRE VI. SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES

---

<i>Figure VI-1. Schéma conceptuel représentant les principaux résultats du présent travail de thèse .....</i>	<i>3</i>
<i>Figure VI-2. Histogramme des taux de fixation de <math>N_2</math> mesurés dans les différents océans du globe.....</i>	<i>10</i>
<i>Figure VI-3. Dynamiques de <math>PO_4^{3-}</math>, <math>NO_3^-</math>, fixation de <math>N_2</math> et patterns de limitation des diazotrophes .....</i>	<i>14</i>
<i>Figure VI-4. Carte illustrant la position de l'arc volcanique de Tabar-Feni dans l'océan Pacifique Sud.....</i>	<i>15</i>

### ANNEXES

---

<i>Figure II-S1. Concentration en métaux par g de matière collectée au sein des pièges de chaque minicosme .....</i>	<i>1</i>
<i>Figure III-S1. Transects of the TONGA cruise superimposed on ocean bathymetric scale.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure III-S2. Acoustic anomaly observed at LD 5-T5 using a multibeam echosounder.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure III-S3. Property-property profiles used to identify water masses contributing to the cruise transect .....</i>	<i>10</i>
<i>Figure III-S4. Residuals of the extended optimum multiparameter analysis (eOMP) .....</i>	<i>11</i>
<i>Figure III-S5. Temperature-property profiles of the cruise dataset used for the eOMP analysis .....</i>	<i>12</i>
<i>Figure III-S6. Particle trajectories of the eastern part of the transect computed by the LPTE .....</i>	<i>13</i>

<b>Figure III-S7.</b> Particle trajectories of the eastern part of the transect computed by the LPTE .....	14
<b>Figure III-S8.</b> Particle trajectories of the eastern part of the transect computed by the LPTE .....	15
<b>Figure III-S9.</b> Trajectories of SVP drifters released during the cruise.....	16
<b>Figure III-S10.</b> Trajectories of ARGO floats released during the cruise .....	17
<b>Figure III-S11.</b> Vertical profiles of O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , pH <sub>T</sub> and CH <sub>4</sub> above the LD 5-T5.....	18
<b>Figure IV-S1.</b> Experimental conditions during the nine-day experiment.....	26
<b>Figure IV-S2.</b> Dilution curves of the mixing performed in the minicosms for pH and nutrients.....	27
<b>Figure IV-S3.</b> Dynamics of non-diazotrophic cyanobacteria during the nine-day experiment.....	28
<b>Figure IV-S4.</b> Dynamics of thiol compounds during the nine-day experiment .....	29
<b>Figure IV-S5.</b> Dynamics of fluorescent dissolved organic matter .....	29
<b>Figure IV-S6.</b> Dilution curves of the mixing performed in the minicosms for biological stocks and thiols.....	30
<b>Figure IV-S7.</b> Macronutrient and dissolved iron dynamics during the nine-day experiment.....	31
<b>Figure V-S1.</b> Plots showing dynamics parameters during the fixed mooring line deployment period .....	36
<b>Figure V-S2.</b> Cumulative histogram of the different fractions of material collected in sediment traps .....	37
<b>Figure V-S3.</b> Profiles of particulate metals at the different stations sampled.....	38
<b>Figure V-S4.</b> Profiles of particulate metals from the 15 cm of sediment cored during the cruise .....	39
<b>Figure V-S5.</b> Grain size distribution of seafloor sediments at all stations.....	40
<b>Figure V-S6.</b> Depth profiles of <sup>226</sup> Ra, <sup>210</sup> Pb and <sup>210</sup> Pb <sub>XS</sub> activities. ....	40
<b>Figure V-S7.</b> Calcite saturation rates on the cruise transect .....	41



# Liste des tableaux

---

## CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

---

<i>Tableau II-1. Gamme de concentration utilisée pour la calibration de l'appareillage de dosage du fer</i> .....	16
<i>Tableau II-2. Validation des mesures de fer dissous par FIA-CL</i> .....	26
<i>Tableau II-3. Liste des paramètres mesurés durant l'expérience en minicosmes.</i> .....	33
<i>Tableau II-4. Validation des mesures d'éléments majeurs et mineurs par ICP-OES</i> .....	55

## CHAPITRE III. ORIGINE DU FER DISSOUS ET PROCESSUS IMPACTANT SA DISTRIBUTION DANS LE PACIFIQUE SUD-OUEST

---

<i>Table III-1. End-members characteristics (value <math>\pm</math> uncertainty) used for the eOMP</i> .....	16
--	----

## CHAPITRE IV. INFLUENCE DES APPORTS HYDROTHERMAUX PEU PROFONDS SUR LES COMMUNAUTES PHYTOPLANCTONIQUES

---

<i>Table IV-1. Gradient approach considered for the experiment</i> .....	10
<i>Table IV-2. Factor of maximum relative changes in cyanobacteria populations</i> .....	19
<i>Table IV-3. Factor of maximum relative changes in thiol compounds and FDOM</i> .....	22

## CHAPITRE V. VARIABILITE SPATIO-TEMPORELLE DE LA SIGNATURE HYDROTHERMALE DES PARTICULES EXPORTEES DANS LE BASSIN DE LAU

---

<i>Table V-1. Composition and sedimentation rate of seafloor sediments at each station</i> .....	10
<i>Table V-2. Metal enrichment factors in sinking material and average concentrations in reference pelagic clays</i> .....	17
<i>Table V-3. Average Boström indexes measured in sinking material and seafloor sediments for each station</i> .....	26

## CHAPITRE VI. SYNTHESE ET PERSPECTIVES

---

<i>Tableau VI-1. Ensemble des sites hydrothermaux peu profonds identifiés le long des systèmes volcaniques</i> .....	13
--	----

## ANNEXES

---

<i>Table III-S1. Validation of the dissolved iron measurements by FIA-CL</i> .....	19
<i>Table III-S2. Statistical results of the Lagrangian Particle Tracking Experiment (LPTE)</i> .....	20
<i>Table IV-S1. Sampling protocol followed for the experiment</i> .....	32
<i>Table IV-S2. Particulate and dissolved trace metal concentrations in the fluid and surface end-members.</i> .....	33
<i>Table V-S1. Percentage recovery of GBW, blanks and limits for each element analyzed by ICP-OES</i> .....	42
<i>Table V-S2. Estimated calcium carbonate fraction in sinking material and seafloor sediment</i> .....	42
<i>Table V-S3. Highlights of the productivity measured at the stations studied during the TONGA cruise</i> .....	45
<i>Table V-S4. Boström index values in each cup of the traps and in each sediment slice</i> .....	46



# Liste des abréviations

---

**ACC** : Courant circumpolaire arctique

**AD2M** : Adaptation et diversité en milieu marin

**AAIW** : *Antarctic Intermediate Water*

**AP-DOP** : Phosphate organique dissous hydrolysable par l'alcaline phosphatase

**ASW** : *Artificial Surface Water*

**A<sub>T</sub>** : Alcalinité totale

**B<sub>dia</sub>** : Biomasse des diatomées

**B<sub>dino</sub>** : Biomasse des dinoflagellés

**B<sub>hapto</sub>** : Biomasse des haptophycées

**BOD** : Biological oxygen demand

**BP** : *Buoyant plume*

**BSi** : Silice biogénique

**CESM** : *Community Earth System Model*

**CFCS** : *constant flux, constant sedimentation*

**C<sub>Fe</sub>** : Fer colloïdal

**CH<sub>4</sub>** : Méthane

**Chl-*a*** : Chlorophylle-*a*

**CO<sub>2</sub>** : Dioxide de carbone

**CTD** : *Conductivity, temperature, depth*

**D<sub>Fe</sub>** : Fer dessous

**DIC** : Carbone organique dissous

**DIP** : Phosphate inorganique dissous

**DL** : Limite de détection

**DOP** : Phosphate organique dissous

**EAC** : *East Australian current*

**EA-IRMS** : Analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse

**EBP** : *Early buoyant plume*

**EEM** : Matrice d'excitation-émission

**eOMP** : Analyse optimale multiparamétrique étendue

**EPR** : *East Pacific Rise*

**EUC** : *Equatorial under-current*

**FDOM** : Matière organique dissoute fluorescente

**Fe-L** : Complexe fer-ligand

**FIA-CL** : Analyse par injection en flux et détection par chimiluminescence

**GLODAP** : *Global Ocean Data Analysis Project*

**GSH** : Glutathion

**HEPA** : Filtre à air à haute efficacité

**HC** : *Humboldt current*

**HCl** : Acide chlorhydrique

**HDPE** : Polyéthylène de haute densité

**HF** : Acide fluorhydrique

**HgCl<sub>2</sub>** : Chlorure de mercure

**HNLC** : *High-nutrient, low-chlorophyll*

**HNO<sub>3</sub><sup>-</sup>** : Acide nitrique

**HPLC** : Chromatographie liquide à haute performance

**HS** : Substances humiques

**H<sub>2</sub>** : Dihydrogène

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène

**H<sub>2</sub>S** : Sulfure d'hydrogène

**ICP-OES** : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

**IMEV** : Institut de la Mer de Villefranche

**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** : Carbonate de potassium

**LCDW** : *Lower Circumpolar Deep Water*

**LDPE** : Polyéthylène de faible densité

**LEMAR** : *Laboratory of environmental marine sciences*

**LNLC** : *Low-nutrient, low-chlorophyll*

**LOV** : Laboratoire d'Océanographie de Villefranche

**LPTE** : *Lagrangian particle tracking experiment*

**LSi** : Silice lithogénique

**LWCC** : Cellule capillaire à guide d'ondes liquides

**M** : Minicosme

**Ma** : millions d'années

**MIO** : *Mediterranean institute of oceanography*

**m/z** : rapport <sup>masse</sup>/<sub>charge</sub>

**NaHCO<sub>3</sub>** : Bicarbonate de sodium

**NASA** : *National Aeronautics and Space Administration*

**NBP** : *Neutrally buoyant plume*

**NCP** : Production communautaire nette

**NED** : N-1-naphtyl-éthylène diamine

**NGCU** : *New-Guinea coastal under-current*

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** : Ammonium

**NH<sub>4</sub>OH** : Hydroxyde d'ammonium

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>** : Nitrite

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** : Nitrate

**NRCCRM** : *National Research Center for Certified Reference Materials of China*

**NTU** : *Nephelometric turbidity unit*

**N/O** : Navire océanographique

**N<sub>2</sub>** : Diazote

**ODV** : *Ocean Data View*

**OSIL** : *Ocean Scientific International Ltd*

**OUTPACE** : *Oligotrophy to Ultra-oligotrophy PACific Experiment*

**O<sub>2</sub>** : Oxygène

**PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>** : Phosphate

**PAR** : Radiations photosynthétiquement actives

**PARAFAC** : Analyse factorielle parallèle

**PDW** : *Pacific Deep Water*

**PFe** : Fer particulaire

**pH<sub>T</sub>** : pH sur l'échelle totale

**POC** : Carbone organique particulaire

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**qPCR** : Réaction de polymérisation en chaîne quantitative

**P1, P2** : Période 1, 2

**QSU** : Unité de sulfate de quinine

**S** : Salinité

**SEC** : *South Equatorial current*

**Si(OH)<sub>4</sub>** : Silicate

**SPG** : *South Pacific gyre*

**Station LD** : Station de longue durée

**Station SD** : Station de courte durée

**STUW** : *Subtropical Underwater*

**SVP** : *Surface velocity project*

**T** : Température

**TA** : Thiol de type thioacétamide

**TETA** : Triéthylènetétramine

**TMR** : Rosette trace-metal clean

**TONGA** : *shallow hydroThermal sources of trace elemeNts : potential impacts on biological activity and the bioloGicAl carbon pump*

**TP** : Fluorophore de type tryptophane

**TY** : Fluorophore de type tyrosine

**VPDB** : Vienna Peedee Belemnite

**WOA** : *World Ocean Atlas*

**WOCE** : *World Ocean Circulation Experiment*

**wrst** : *Wilcoxon signed rank test*

**WSPCW** : *Western South Pacific Central Water*

**WTSP** : *Western Tropical South Pacific*

**<sup>13</sup>C-DIC** : Carbone inorganique dissous marqué au <sup>13</sup>C

**8-HQ** : 8-hydroxyquinoline

**λ<sub>Em</sub>** : Longueur d'onde d'émission

**λ<sub>Ex</sub>** : Longueur d'onde d'excitation

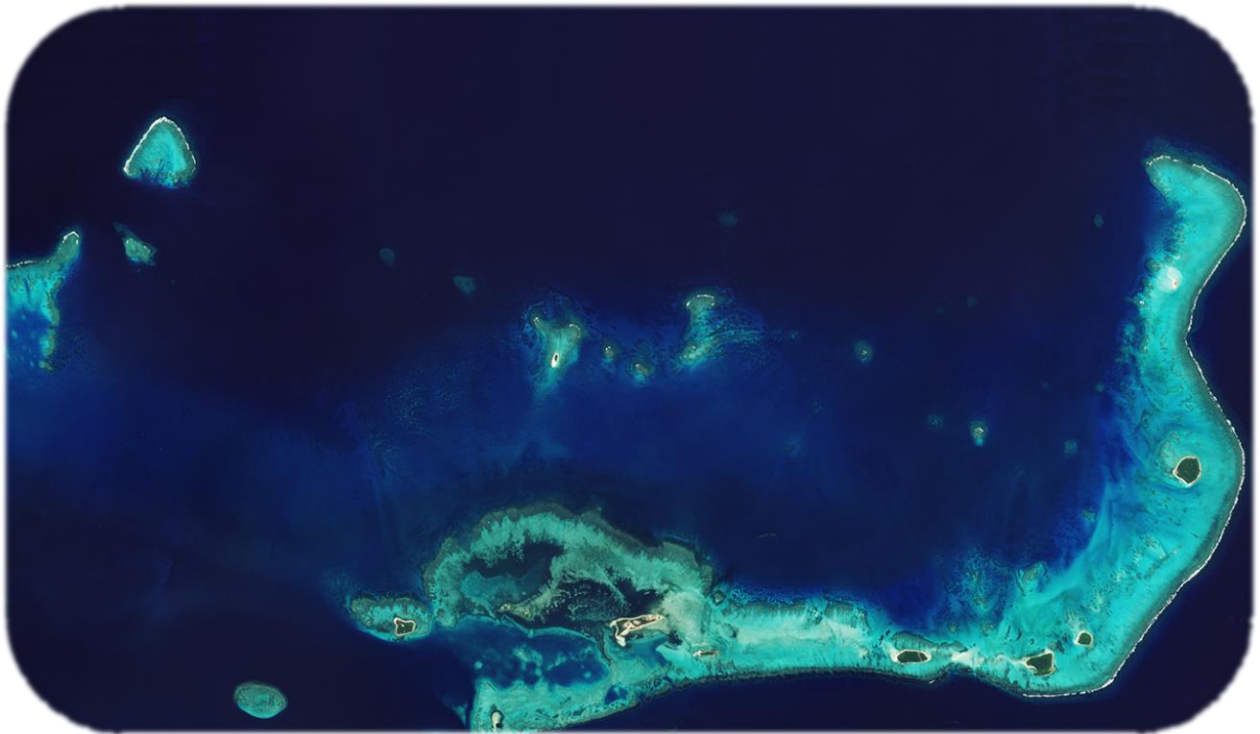






# Chapitre I. État de l'art

Archipel des Tonga (ESA)



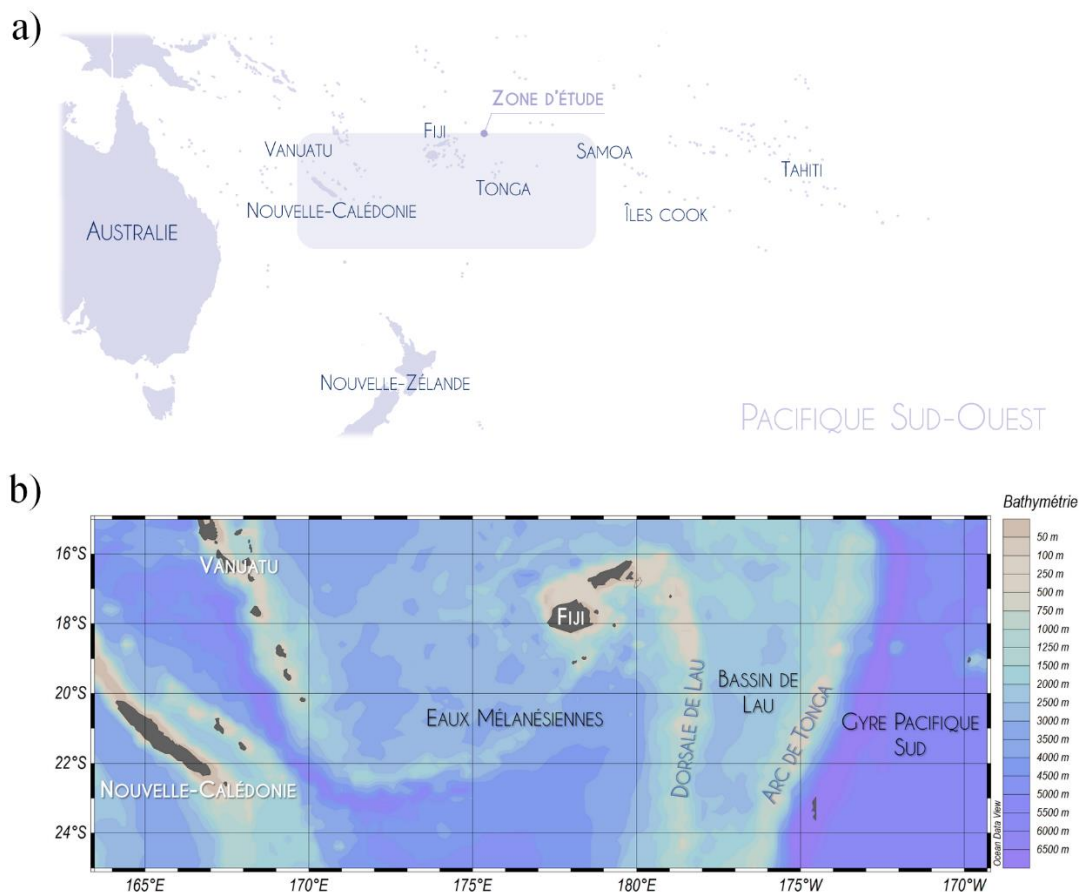
*“ Nous n'avons qu'une vie bien brève pour apprécier la structure de l'Univers,  
mais cela, en soi, est admirable.”*

**Stephen Hawking**



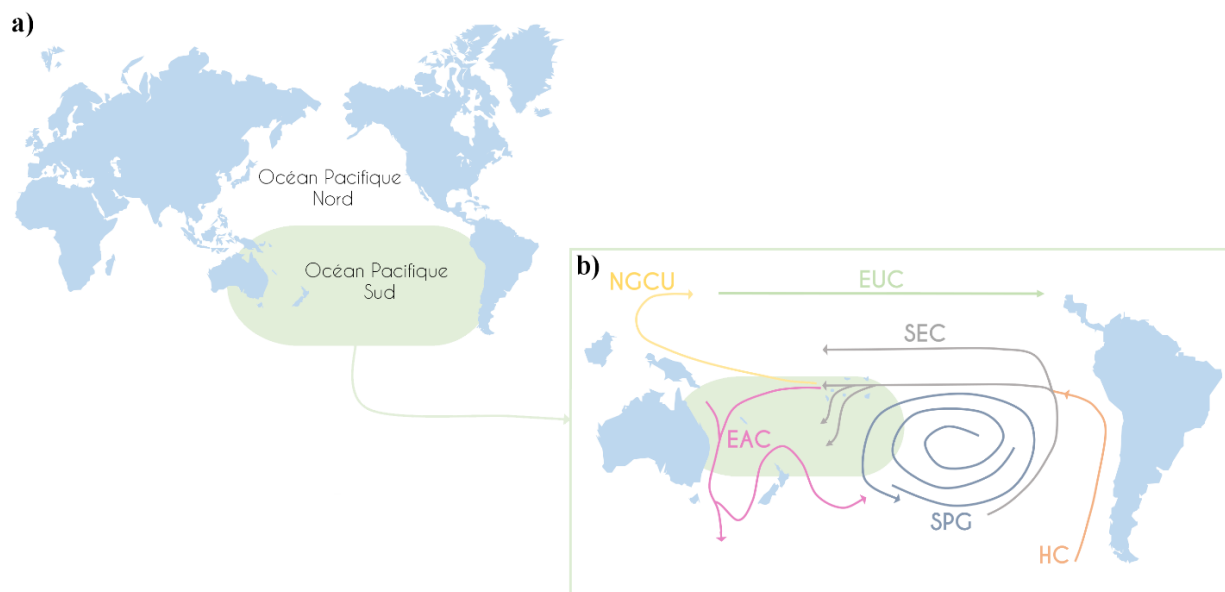
# 1. Une oasis dans le désert de l’océan Pacifique Sud-Ouest

C’est au sein de l’océan Pacifique Sud-Ouest qu’une véritable oasis de vie a été identifiée au milieu du désert de l’océan Pacifique Sud. À l’ouest de l’Arc volcanique des Tonga, dans le bassin d’arrière-arc de Lau et dans les eaux mélanésiennes (**Figure I-1**), a été découvert un point chaud de diazotrophie hébergeant les plus forts taux de fixation de diazote ( $N_2$ ) mesurés dans les différents océans du globe ( $> 600 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{j}^{-1}$ ; [Bonnet et al., 2018](#)). Ce processus biologique permet aux organismes de fixer le  $N_2$  atmosphérique et de le réduire en ammonium ( $NH_4^+$ ) par le biais de la nitrogénase, fertilisant ainsi la zone avec du nouvel azote (N). Un tel processus est favorisé dans les eaux chaudes ( $> 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), riches en phosphore (P) mais pauvres en N, prépondérantes dans l’océan Pacifique Sud.



**Figure I-1.** (a) Carte illustrant le Pacifique Sud-Ouest (150 °E-170 °W) où se situe la zone d’étude dont il sera question au cours de ce travail de thèse. (b) Carte bathymétrique de la région d’étude (18-22 °S, 160 °E-170 °W) où ont été représentées les principales zones géographiques d’intérêt : les eaux mélanésiennes, situées entre la Nouvelle-Calédonie et la dorsale de Lau, le Bassin d’arrière-arc de Lau, situé entre la dorsale de Lau et l’Arc des Tonga et la bordure ouest de la gyre Pacifique Sud, située à l’est de l’Arc des Tonga.

La circulation prévalente de l’océan Pacifique Sud joue un rôle clé sur la biogéochimie de la région (**Figure I-2** ; Inniss et al., 2017) et fait de cet océan une zone dite pauvre en nutriments et en chlorophylle (LNLC, “*low-nutrient, low-chlorophyll*”), ce qui est fréquent dans les écosystèmes pélagiques<sup>1</sup> (~75 % des océans du globe). En effet, l’océan Pacifique Sud se situe à distance des côtes continentales, limitant ainsi les apports terrigènes, anthropiques et atmosphériques de nutriments, et des courants de bord tels que les courants de Humboldt (HC, *Humboldt current*) et est-australien (EAC ; *East Australian current*) favorisant l’upwelling<sup>2</sup> (Montecino & Lange, 2009 ; Suthers et al., 2011). Cette zone LNLC est principalement associée à un grand courant océanique en rotation<sup>3</sup>, la gyre subtropicale Pacifique Sud (SPG, *South Pacific gyre*) dont l’ultra-oligotrophie, renforcée par des phénomènes de downwelling en son centre, est caractérisée par une disponibilité en P mais une sévère limitation en N (Claustre et al., 2008 ; Morel et al., 2007 ; Moutin et al., 2005 ; Rougerie et al., 2004). Une telle configuration nutritive fait de l’océan Pacifique Sud une niche idéale pour la fixation de N<sub>2</sub>.



**Figure I-2.** Cartes de l’océan Pacifique Sud et de ses principaux courants. (a) Carte du globe illustrant la position de l’océan Pacifique Sud (10-60 °S), l’océan le plus large du monde, ceinturé de 23 pays et territoires allant de petits atolls aux continents. (b) Carte centrée sur l’océan Pacifique Sud avec ses principaux courants dont la circulation est représentée par une ou plusieurs flèches (réalisé d’après Evans et al., 2018). La zone de l’océan Pacifique Sud-Ouest est colorée en vert. Abréviations des courants : EAC pour *East Australian current* ; EUC pour *Equatorial under-current* ; HC pour *Humboldt current* ; NGCU pour *New-Guinea coastal under-current* ; SEC pour *South Equatorial current* et SPG pour *South Pacific gyre*.

<sup>1</sup> Un écosystème pélagique est la zone des océans comprenant la colonne d’eau, loin des côtes océaniques et du fond de l’océan.

<sup>2</sup> L’upwelling est la remontée d’eaux profondes riches en nutriments. Le phénomène inverse est le downwelling.

<sup>3</sup> Dans l’hémisphère Sud, une gyre océanique est une zone de l’océan où différents courants marins convergent les uns vers les autres, formant alors d’énormes tourbillons anticycloniques permanents.

Toutefois, la gyre Pacifique Sud arbore de faibles taux de diazotrophie ( $< 85 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ ) et de chlorophylle-*a* (**Figure I-3a, c** ; [Bonnet et al., 2018](#)) et est un système hétérotrophe<sup>4</sup>, gouverné par des processus de reminéralisation<sup>5</sup>. Comment donc expliquer la présence d'un point chaud de fixation de  $\text{N}_2$  dans l'Océan Pacifique Sud ? Bien que le courant sud-équatorial (SEC ; *South Equatorial current*) alimente la zone du point chaud, les dynamiques de N et de P ne diffèrent pas entre cette sous-région et la gyre Pacifique Sud. Ce constat laisse supposer que les macronutriments<sup>6</sup> ne permettent pas d'expliquer le succès de la diazotrophie à l'ouest de l'Arc des Tonga.

Outre le besoin d'un niveau seuil de température et de disponibilité en phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), la fixation de  $\text{N}_2$  ne peut se faire sans la nitrogénase, un complexe enzymatique très enrichi en fer (Fe ; [Kustka et al., 2003](#) ; [Raven, 1988](#)). Par conséquent, les diazotrophes ont des besoins élevés en Fe en comparaison du phytoplancton se développant sur le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) ou le  $\text{NH}_4^+$ . Dans la couche photique du Bassin de Lau a été mesuré un panache riche en Fe dissous (DFe), dont les concentrations sont plus que suffisantes pour soutenir le processus de diazotrophie ( $3,8 \text{ nmol L}^{-1}$  en moyenne et pouvant atteindre jusqu'à  $66 \text{ nmol L}^{-1}$  ; [Guieu et al., 2018](#)). En comparaison, les concentrations mesurées dans la gyre Pacifique Sud sont assez faibles ( $< 0,2 \text{ nmol L}^{-1}$ ), dans la gamme des concentrations couramment observées dans l'océan pélagique ([Johnson et al., 1997](#)), laissant supposer que le succès de la diazotrophie repose sur la disponibilité en DFe à l'ouest de l'Arc des Tonga (**Figure I-3b**). Cet arc semble ainsi représenter une véritable frontière biogéochimique entre les eaux productives du Bassin de Lau et de la zone mélanésienne et les eaux non productives de la gyre Pacifique Sud. **Toutefois, bien que des hypothèses aient été émises quant à l'origine du fer dissous dans le Pacifique Sud-Ouest ([Guieu et al., 2018](#)), aucune relation de cause à effet n'a pu être établie à ce jour et la question demeure en suspens.**

---

<sup>4</sup> Les hétérotrophes sont des organismes qui assurent leur subsistance en assimilant des substances organiques. Dans les environnements océaniques, les systèmes hétérotrophes sont dominés par des bactéries.

<sup>5</sup> En biogéochimie, la reminéralisation désigne la transformation de la matière organique en des formes inorganiques simples.

<sup>6</sup> Les macronutriments, comprenant le nitrate, l'ammonium, le phosphate et le silicate, sont des nutriments essentiels à la croissance du phytoplancton. Principaux éléments constitutifs des molécules avec le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, ils sont consommés en grandes quantités à la différence des micronutriments (fer, zinc, ...), nécessaires en plus petites quantités en raison de leurs rôles biochimiques et physiologiques.

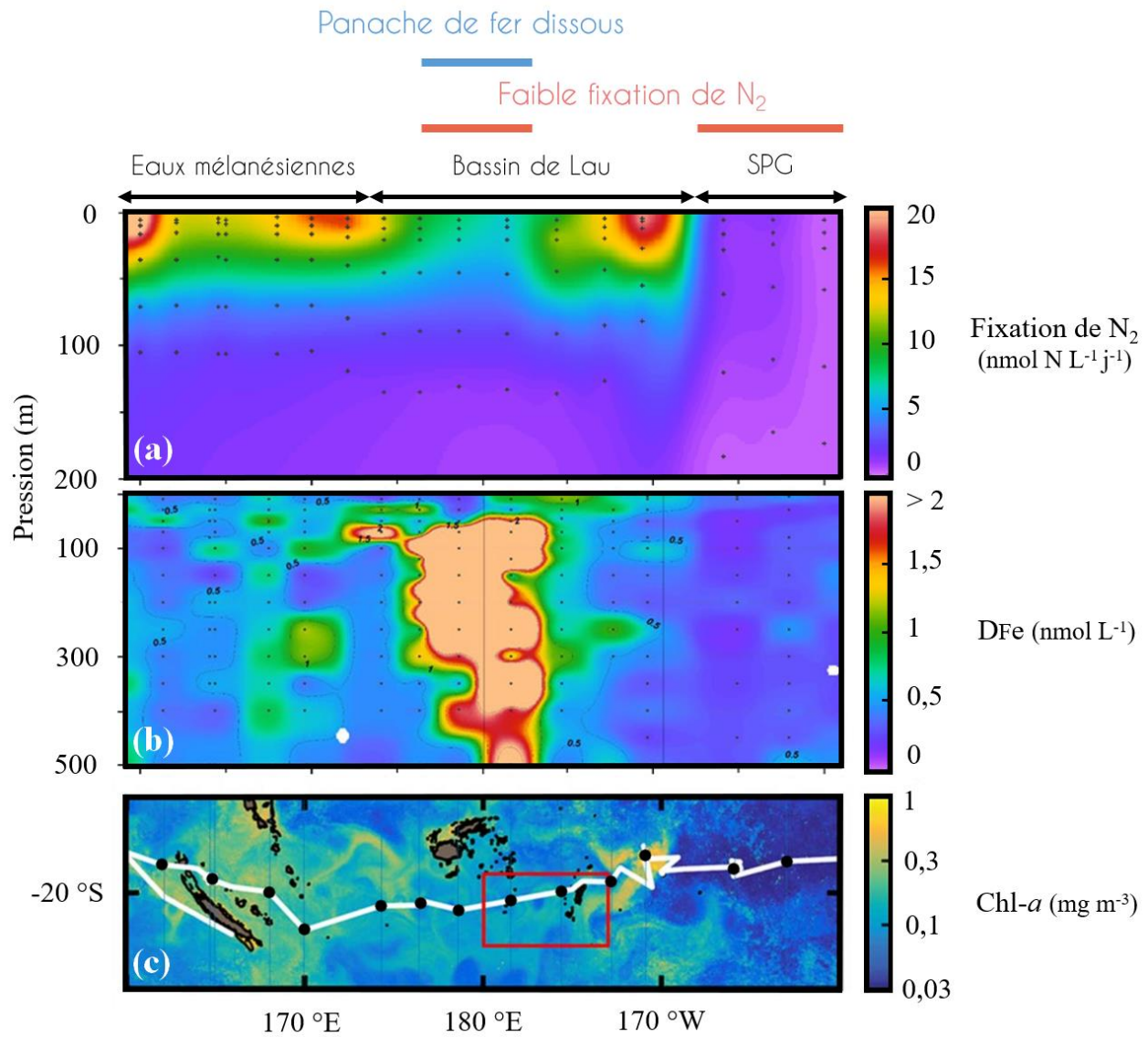
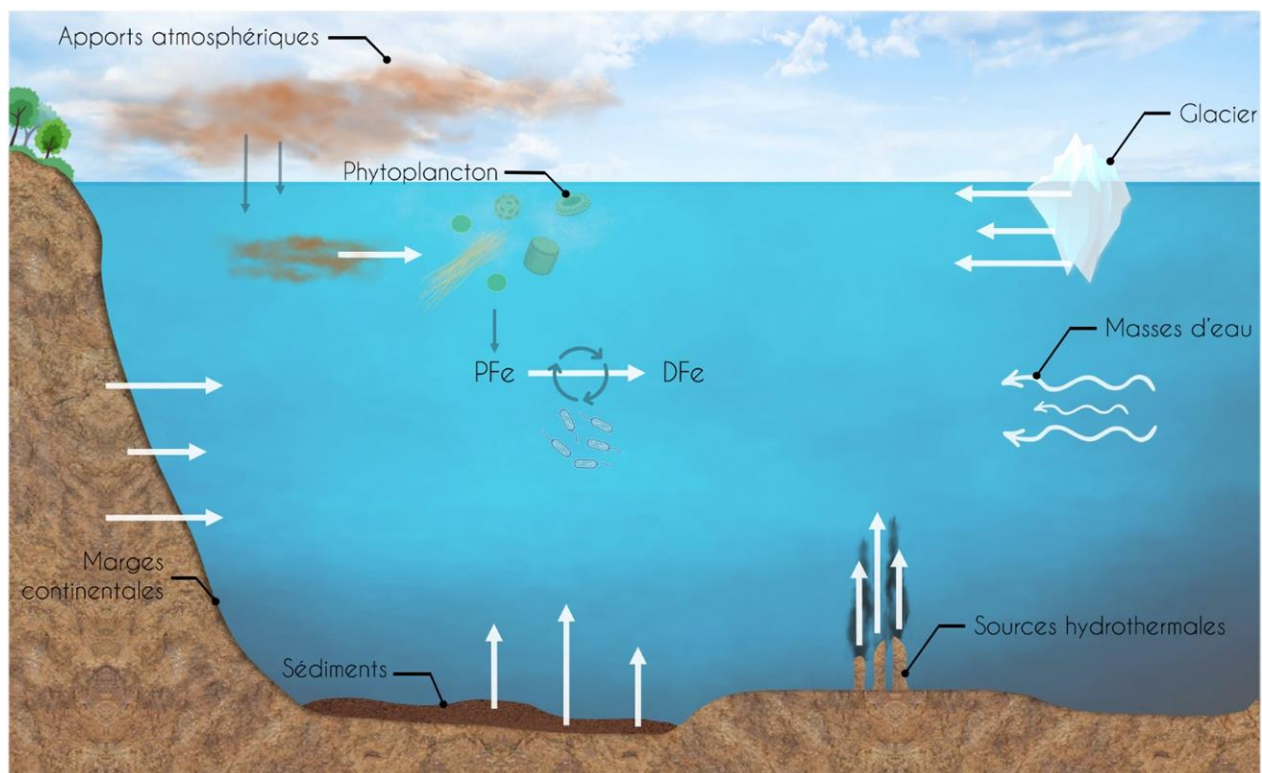


Figure I-3. Sections de fixation de diazote ( $N_2$ ), de fer dissous (DFe) et de chlorophylle-*a* (chl-*a*) durant la campagne OUTPACE. (a) Fixation de  $N_2$  (issue de Bonnet et al., 2018), (b) concentrations de DFe et (c) de chl-*a* en surface (toutes deux issues de Guieu et al., 2018) le long des eaux mélanésiennes, du Bassin de Lau et de la gyre Pacifique Sud (SPG).



## 2. Les sources océaniques de fer dissous

De nombreuses sources océaniques de fer existent et pourraient expliquer les fortes concentrations en DFe mesurées dans la couche photique<sup>7</sup> du Bassin de Lau (**Figure I-4**). Parmi elles ont été incontestablement exclus les glaciers qui ne peuvent se former dans cette région subtropicale. De même, bien que les processus de reminéralisation bactérienne puissent fournir du DFe par transformation de la matière organique contenant du fer particulaire (PFe), ils ne peuvent être responsables des  $66 \text{ nmol L}^{-1}$  mesurés dans la zone, [Boyd et al. \(2010\)](#) ayant estimé que seuls 25 à 33 % du PFe total pouvaient être redissous. En revanche, les autres sources océaniques potentielles pourraient avoir un impact non négligeable sur la distribution en DFe à l'ouest de l'Arc des Tonga.



**Figure I-4.** Schéma conceptuel des différentes sources océaniques de fer dissous. L'apport de fer dissous par les différentes sources est représenté par des flèches blanches (réalisé d'après [Tagliabue et al., 2014](#)). Abréviations : DFe pour fer dissous et PFe pour fer particulaire.

<sup>7</sup> La couche photique est la zone de la surface des océans recevant au moins 1 % de lumière incidente et où a lieu la photosynthèse du phytoplancton. Dans la zone du point chaud de diazotrophie, celle-ci est située entre 0 et 150 m.



Dans cette région de l'océan Pacifique Sud-Ouest, les îles sont très répandues et peuvent apporter de nombreux nutriments terrigènes, dont du DFe, par le biais du ruissellement sur les marges continentales (Shiozaki et al., 2014). Les apports sédimentaires de DFe peuvent également être envisageables dans les eaux les moins profondes du Bassin de Lau, notamment en périphérie des archipels (Dutheil et al., 2018 ; Homoky et al., 2016 ; Raapoto et al., 2019). Ces deux dernières sources pourraient grandement affecter la distribution côtière du DFe. D'autres candidats plausibles seraient les apports atmosphériques de DFe émis par les nombreux volcans terrestres des archipels des Tonga ou du Vanuatu (e.g., Fonualei, Lopevi, Marum, Mont Yasur, Niuafou'ou, Tofua). La contribution du fer d'origine atmosphérique à l'océan de surface dans la région a été estimée durant la campagne OUTPACE<sup>8</sup> (*Oligotrophy to Ultra-oligotrophy PACific Experiment* ; Moutin et al., 2017), quelques semaines après l'éruption du volcan Hunga Tonga-Hunga Ha'apai qui s'est déroulée entre le 19 décembre 2014 et le 24 janvier 2015. Guieu et al. (2018) ont ainsi révélé des flux atmosphériques très faibles (0,017-0,99 mg DFe m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>), estimés comme étant dans la tranche la plus basse des valeurs recensées dans l'océan pélagique (Mahowald et al., 2009). En considérant un flux atmosphérique maximal de 50 nmol DFe m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> déposé pendant 40 jours (i.e., durée de l'éruption) et impactant une couche de surface de 20 mètres d'épaisseur, la concentration en DFe dans l'eau de mer n'aurait augmenté que de 0,1 nmol L<sup>-1</sup>. Cette source ne peut donc être responsable des fortes concentrations en DFe présentes dans la couche photique du Bassin de Lau (en moyenne de 3,8 nmol L<sup>-1</sup>).

Une autre source envisageable seraient les masses d'eau d'origine lointaine qui pénètrent la zone du transect. Si ces dernières sont enrichies en DFe, alors ellesensemenceraient les régions qu'elles traversent avec du Fe nouveau (Mahadevan, 2016). Ainsi, le rôle du transport physique sur la distribution du DFe dans cette sous-région doit être considéré. **Toutefois, bien que la circulation à grande échelle de l'océan Pacifique Sud soit aujourd'hui bien caractérisée (Talley et al., 2007), il en va tout autrement des variations à plus petite échelle, qui nécessitent davantage de réflexion.** Parallèlement, les sources hydrothermales des dorsales médio-océaniques sont reconnues comme des sources majeures de DFe à l'océan profond (German et al., 2016). L'impact de telles sources dans la zone est plausible puisque les volcans

---

<sup>8</sup> La campagne OUTPACE s'est déroulée du 18 février au 3 avril 2015 dans l'océan Pacifique Sud-Ouest. Son but premier était d'étudier les interactions entre les organismes planctoniques et les cycles biogéochimiques à travers les gradients trophiques et de fixation de N<sub>2</sub> représentés par les eaux mélanésiennes et le Bassin de Lau (oligotrophes) et la gyre Pacifique Sud (ultraoligotrophe).

sous-marins, auxquels elles sont associées, sont prépondérants dans l’océan Pacifique Sud-Ouest (Beaulieu et al., 2013). La présence de sources hydrothermales est, de surcroît, en accord avec la frontière biogéochimique matérialisée par l’Arc volcanique des Tonga et les courants dominants d’ouest parcourant la sous-région, associés avec le SEC et la SPG. Depuis une vingtaine d’années, les rapports d’activités volcaniques et/ou hydrothermales le long de l’Arc des Tonga et dans son bassin d’arrière-arc se sont multipliés (e.g., Cohen et al., 2021 ; Lupton et al., 2004, 2012 ; Massoth et al., 2007 ; Plank et al., 2020 ; Proud et al., 2022 ; Stoffers et al., 2006), contribuant ainsi aux recherches émergentes sur les mécanismes à l’origine des processus hydrothermaux.

### 3. L'hydrothermalisme dans l'océan Pacifique Sud

---

C'est en 1980 que furent découvertes les premières sources hydrothermales dans les grands fonds océaniques de la dorsale Est-Pacifique<sup>9</sup> (2500 m ; [Macdonald et al., 1980](#)). Préférentiellement situées sur les dorsales médio-océaniques (~65 %) et aux limites des plaques (~33 %), là où l'activité volcanique est la plus intense ([Hannington et al., 2005](#) ; [Selby, 1985](#)), ces sources sont prépondérantes dans l'océan Pacifique, où 22 arcs insulaires forment la "Ceinture de Feu" regroupant les trois quarts des volcans actifs du globe (**Figure I-5**). Bien que la *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) ait estimé qu'environ 1000 fois plus de volcans se trouveraient au fond des océans, les connaissances des volcans terrestres sont bien plus étendues ([Bardintzeff & McBirney, 2000](#)). Les notions plus lacunaires des volcans sous-marins et des sources hydrothermales associées résultent de leur détection complexe – les volcans passant souvent inaperçus jusqu'à ce qu'une activité sismique ne les révèle – et de la difficulté à mener des recherches dans les fonds marins. Toutefois, quarante ans d'exploration des sites hydrothermaux profonds ont permis de caractériser les spécificités de ces systèmes et la diversité des fluides qu'ils émettent.

---

<sup>9</sup> Jardin de roses (*Rose Garden*), c'est ainsi que fut nommé le premier site hydrothermal découvert, tant la vie qui s'y déployait surprit la communauté scientifique ([Grassle, 1985](#)). Ces sources sont des refuges pour une multitude d'habitants des profondeurs, prospérant grâce à des processus de chimiosynthèse.

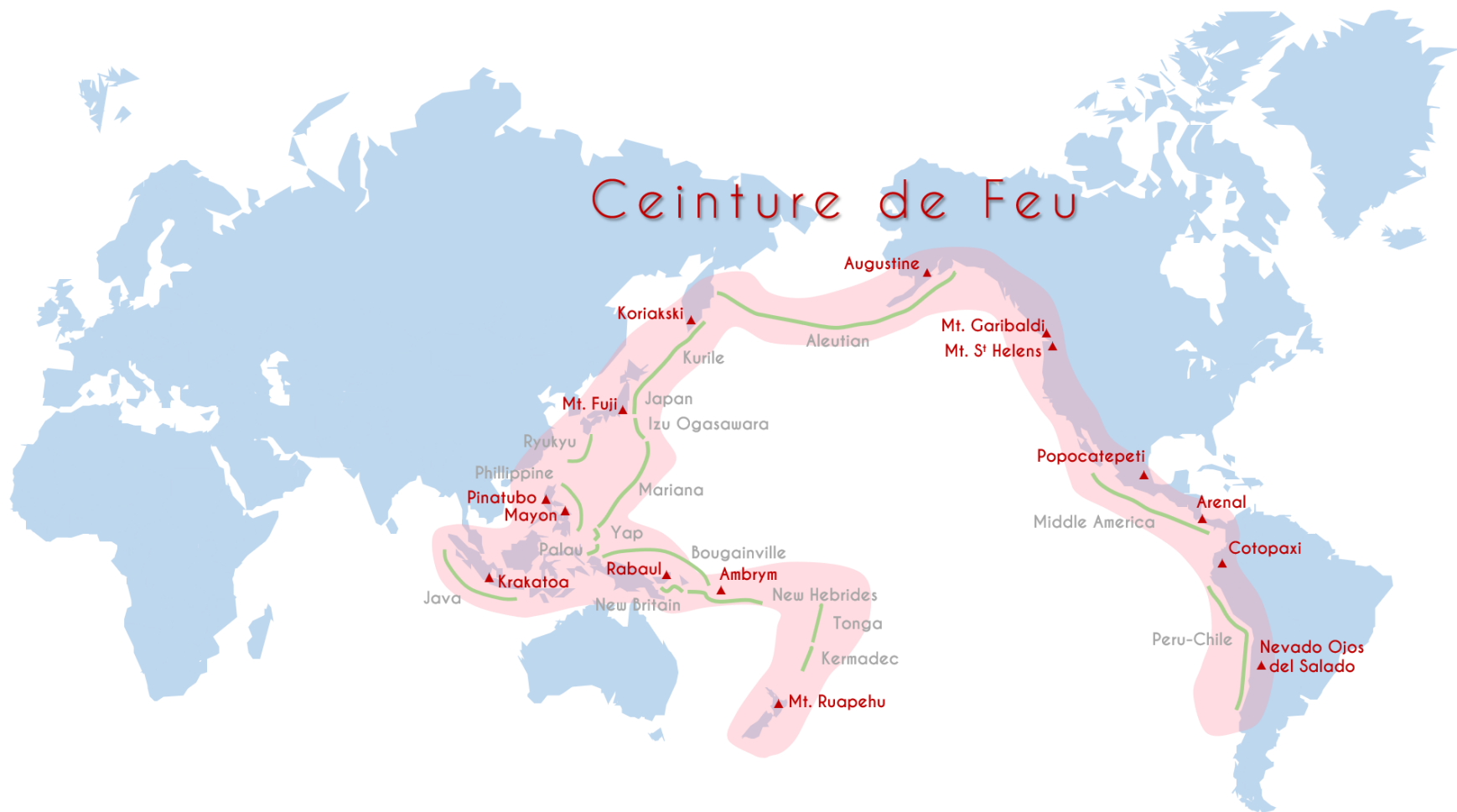


Figure I-5. Carte illustrant la “Ceinture de Feu” de l’océan Pacifique hébergeant la grande majorité des volcans terrestres et sous-marins, arcs insulaires et sources hydrothermales du globe. Les volcans terrestres majeurs sont représentés par un triangle rouge tandis que les arcs insulaires (comprenant à la fois volcans terrestres et sous-marins actifs) sont représentés par des lignes vertes (réalisé d’après Kious & Tilling, 1994).

### 3.1. Mécanismes hydrothermaux

L'ensemble des volcans sous-marins actifs renferment en leur sein un système hydrothermal (**Figure I-6**), issu de l'infiltration de l'eau de mer froide au travers des fractures de la croûte océanique (**Figure I-7a, b** ; [Hannington et al., 2005](#)). Alors que le fluide s'enfonce dans la croûte et s'approche de la chambre magmatique<sup>10</sup>, il va progressivement se réchauffer et réagir avec les roches environnantes, entraînant des modifications drastiques de sa composition chimique. En premier lieu, l'eau de mer s'appauvrit en certains éléments (magnésium, oxygène, calcium, sulfate) au niveau de la zone dite "de décharge" ([Bischoff & Seyfried, 1978](#)). Elle continue à se réchauffer en profondeur, se chargeant en de nombreux métaux dissous (e.g., Fe, Zn – zinc, Cu – cuivre) et en sulfures d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) au niveau de la zone dite "de recharge" ([German & Seyfried, 2014](#)). Le fluide atteint sa température maximale, lorsqu'il est au plus près de la chambre magmatique, au niveau de la zone dite "de réaction". Plus chaud et donc plus léger, le fluide remonte jusqu'à jaillir du fond océanique. Son devenir dépendra toutefois de son éloignement de la chambre magmatique, comme nous le verrons par la suite.

Au plus près de la chambre magmatique seront trouvés les fumeurs noirs (**Figure I-7d**), émettant des fluides non dilués, anoxiques<sup>11</sup>, de très haute température (350 °C), de faible pH, et de couleur noirâtre en raison de leur forte teneur en Fe et manganèse (Mn ; [Colín-García, 2016](#) ; [Von Damm, 1990](#)). Ils sont enrichis en de nombreux gaz, notamment en H<sub>2</sub>S, méthane (CH<sub>4</sub>), dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), dihydrogène (H<sub>2</sub>) et hélium (He), ainsi qu'en un large éventail de métaux et minéraux, notamment en Fe, Mn, Cu et Zn mais aussi, dans des proportions moindres, en cadmium (Cd), cobalt (Co), nickel (Ni) et plomb (Pb ; [Dick et al., 2013](#) ; [German & Seyfried, 2014](#) ; [Lilley et al., 2013](#)). Le mélange et l'échange de chaleur entre ces fluides et l'eau de mer à 2 °C forment une suspension trouble, semblable à un nuage de fumée noire, et déclenchent la précipitation de sulfures métalliques, à partir du H<sub>2</sub>S et des métaux dissous ([Klevenz et al., 2011](#) ; [Mottl & McConachy, 1990](#)). Ces sulfures de Zn, de Cu et/ou de Fe donneront alors naissance aux cheminées hydrothermales ([Lilley et al., 2013](#)).

---

<sup>10</sup> Une chambre magmatique est un grand réservoir de magma, à savoir une roche en fusion riche en gaz dissous, formée à hautes température et pression. Elle est généralement enfouie dans la croûte océanique, à plusieurs kilomètres de profondeur, sous un volcan.

<sup>11</sup> Se dit d'un milieu pauvre en oxygène.

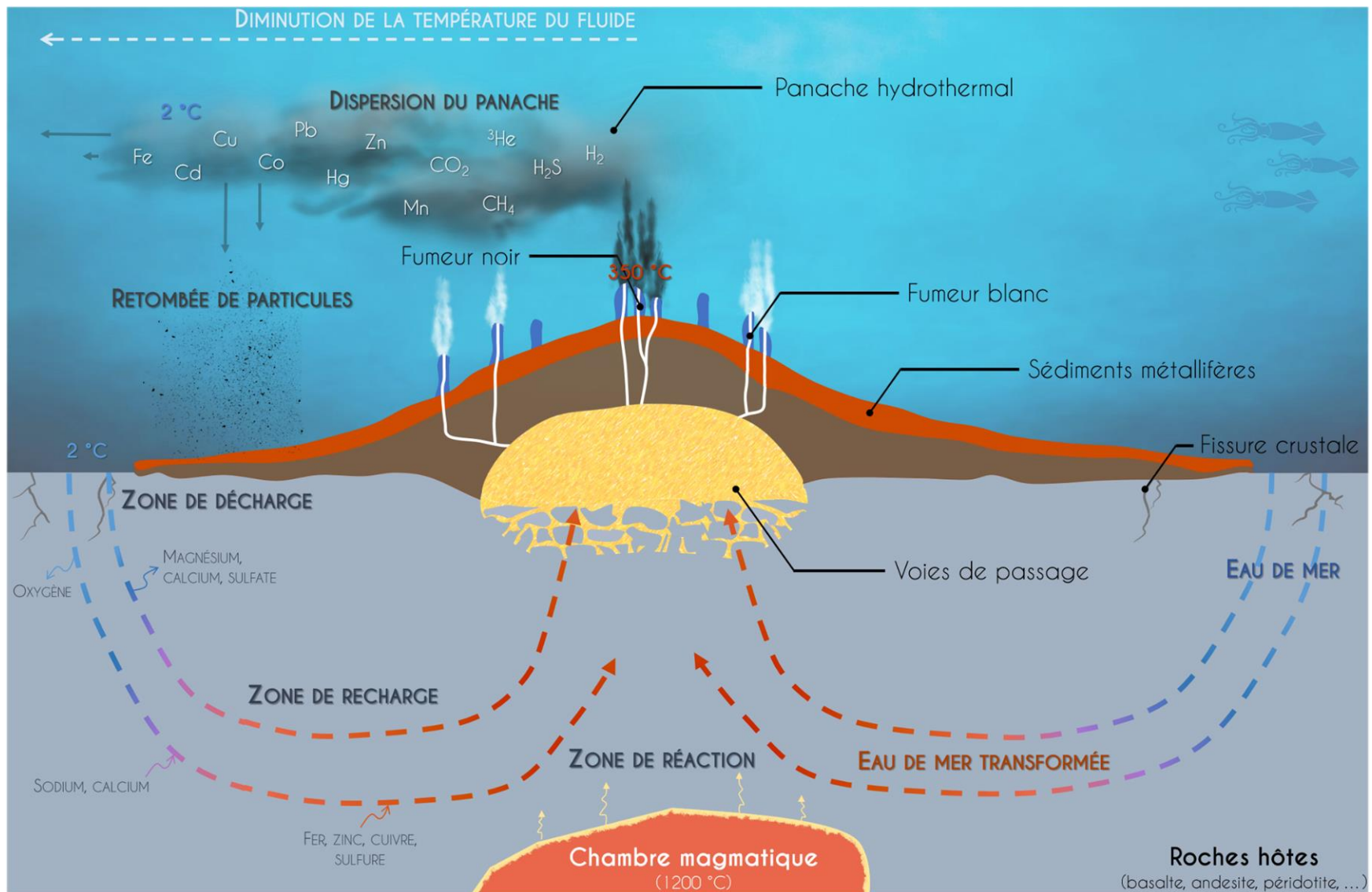


Figure I-6. Représentation schématique d'un système hydrothermal. Pour fonctionner, un système hydrothermal ne requiert que trois composantes : (1) un fluide, l'eau de mer ; (2) une tuyauterie, les failles et fissures générées par la tectonique des plaques et/ou l'activité volcanique antérieure et (3) un moteur, l'énergie de la chambre magmatique contenant de la roche en fusion à 1200 °C (d'après Colín-García, 2016).



Les fumeurs blancs se forment lorsque le fluide hydrothermal rencontre l'eau de mer froide avant sa sortie du plancher océanique, entraînant ainsi la précipitation prématurée des métaux (Colín-García, 2016). Ils émettent des fluides dilués de couleur blanchâtre ou translucide, en fonction de leur teneur en particules (Figure I-7c, e). En comparaison des fluides émis par les fumeurs noirs, ils sont généralement basiques ( $\text{pH} > 7$ ), plus froids ( $\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ ) et moins riches en Fe (Franklin et al., 2005). Ils sont toutefois enrichis en baryum (Ba) et en calcium (Ca) formant alors des édifices hydrothermaux de sulfate de Ba et/ou de Ca (Arndt, 2011).

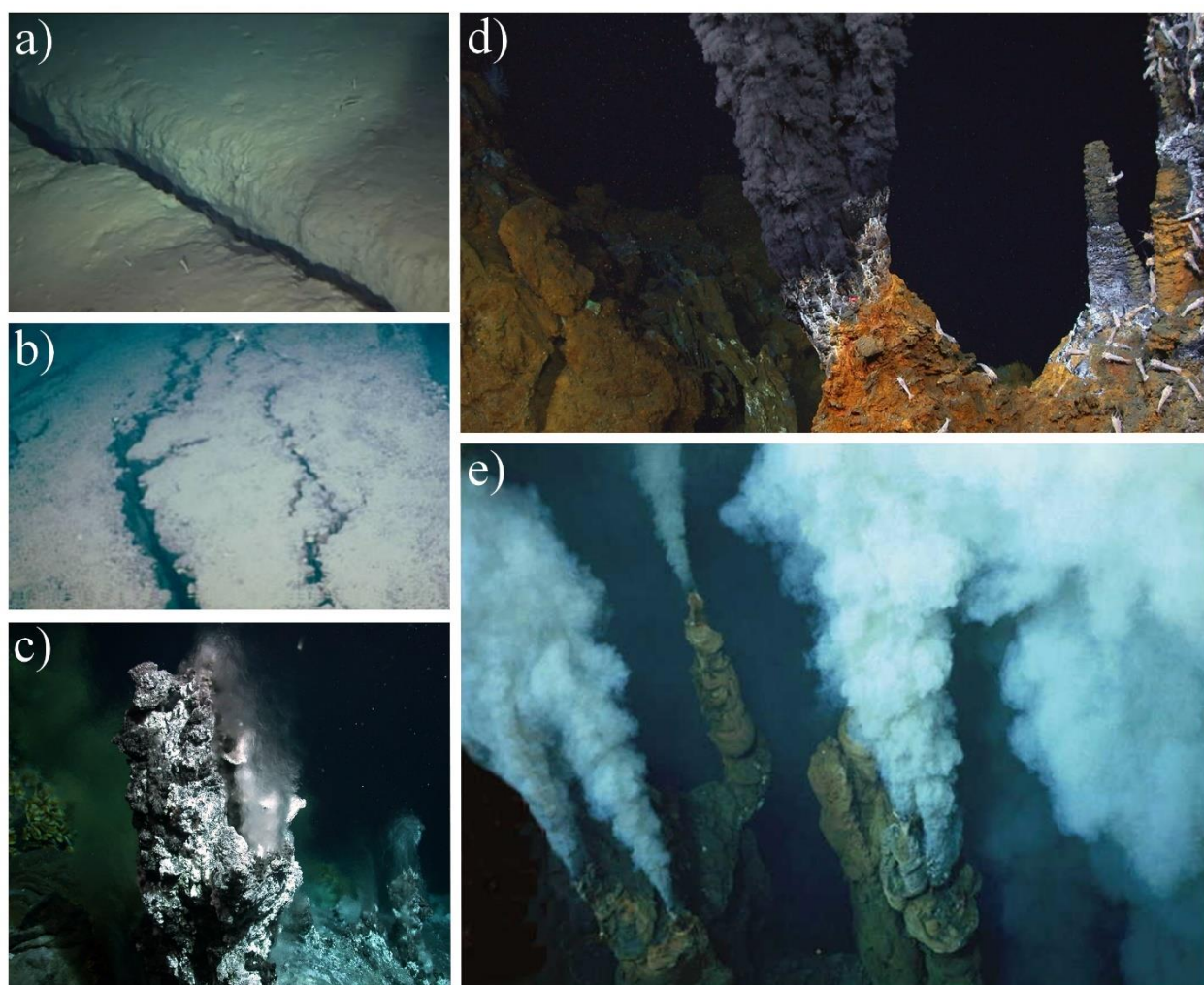


Figure I-7. Photographies des fractures de la croûte et des différents systèmes hydrothermaux. (a, b) Fractures de la croûte océanique provoquées par le déplacement des plaques, où peut s'infiltrer l'eau de mer (JAMSTEC), (c) fumeur blanc à fluide transparent (site Menez Gwen, Azores, MARUM), (d) fumeurs noirs (site Beebe, Caraïbes, NASA/WHOI) et (e) fumeurs blancs à fluide blanchâtre (Arc des Tonga, Ifremer).

### Box 1 : le volcanisme et l'hydrothermalisme, des phénomènes très différents

Il est important de comprendre que les mécanismes hydrothermaux diffèrent totalement des mécanismes volcaniques. Alors que l'hydrothermalisme implique la réaction de l'eau de mer avec les roches sous l'action d'une source de chaleur, le volcanisme implique une sortie du magma hors de la chambre magmatique. En effet, lorsque le magma devient trop abondant, il "pousse" le plafond pour en sortir, produisant ainsi une éruption. À des profondeurs inférieures à 2300 m, la pression hydrostatique permet au magma de dégazer (Parfitt & Wilson, 2008). En raison de la réaction entre les substances volatiles issues du magma et l'eau de mer, une activité explosive débute, générant de grandes quantités de vapeur et de gaz ainsi que l'éjection de morceaux de ponces de taille variable (Head & Wilson, 2003). Le refroidissement de la lave<sup>12</sup> produit des cendres de verre très volatiles, riches en silice, aluminium (Al) et Fe, mais très appauvries en Mn (e.g., Fiantis et al., 2010). Les matériaux volcaniques ont donc une signature chimique très différente des particules hydrothermales, riches en Fe et Mn mais appauvries en Al (Boström et al., 1969). Selon la profondeur, le matériel volcanique sous-marin peut atteindre la surface et être projeté dans les airs. Ce type d'éruption, dite "surtseyenne", peut conduire à la formation d'îles (Siebert et al., 2010). Sous des profondeurs de 2300 m, la pression hydrostatique est si forte que le magma s'épanche paisiblement, sans dégazer, et se solidifie sous forme de "laves" en coussin. Ces éruptions, dites "effusives", participent à la formation d'une nouvelle croûte océanique (Francis & Oppenheimer, 2004).

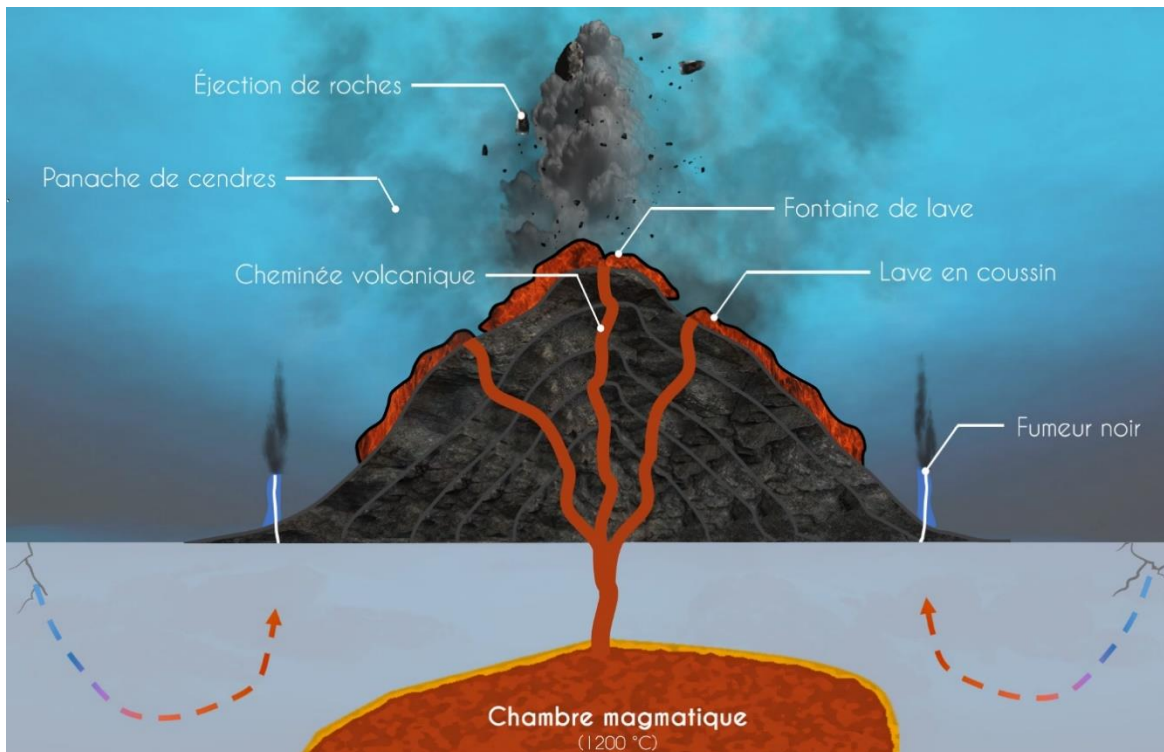


Figure I-8. Représentation schématique d'un système volcanique sous-marin, illustrant l'une des plus belles contradictions de notre planète : l'eau et le feu réunis.

<sup>12</sup> La lave est du magma ayant perdu une grande partie de ses gaz dissous.



Après l'éjection de ces fluides, des panaches hydrothermaux<sup>13</sup> s'élèvent dans la colonne d'eau tant que leur densité<sup>14</sup> reste plus faible que celle de l'eau de mer (voir **Box 2** ; Turner & Turner, 1979). La formation continue de particules au sein des panaches hydrothermaux alimentera le fond océanique en métaux particuliers, formant alors des sédiments métallifères en périphérie des sources (**Figure I-6** ; Boström et al., 1969). Une fois stabilisés à leur profondeur d'équilibre, les panaches sont dispersés latéralement par les courants, parfois à plusieurs milliers de kilomètres de la source (Fitzsimmons et al., 2017 ; Resing et al., 2015 ; Wu et al., 2011). Ainsi, outre la détection des sites hydrothermaux au niveau des volcans sous-marins actifs, ces panaches permettent de suivre, à différentes échelles spatio-temporelles, le mélange, la dispersion et l'évolution des fluides hydrothermaux et des nombreux métaux dissous et particuliers qu'ils transportent, contribuant ainsi à la compréhension du comportement biogéochimique et du cycle des éléments traces dans l'eau de mer. Les panaches hydrothermaux présentent, en effet, des caractéristiques physiques (température, salinité, néphélométrie) et géochimiques (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, <sup>3</sup>He, Mn) très différentes de celles de l'eau de mer (Clarke et al., 1969 ; Ding & Seyfried, 2007 ; Von Damm, 1990 ; Von Damm & Lilley, 2004). Même si certains de ces traceurs de l'activité hydrothermale, comme le H<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>, sont rapidement perdus, les autres sont traçables sur de longues distances (Clarke et al., 1969 ; Kadko et al., 1990). Parmi ces traceurs figure également le DFe. Cet élément est introduit dans l'eau de mer à des concentrations nettement supérieures (jusqu'à plusieurs mmol L<sup>-1</sup> ; Douville et al., 2002 ; Kleint et al., 2016 ; Von Damm et al., 1985) à celles typiquement mesurées dans l'océan de surface (0,2-0,3 nmol L<sup>-1</sup> ; Johnson et al., 1997). Par ailleurs, des preuves récentes suggèrent que le DFe hydrothermal peut être transporté à de grandes distances de la source, parfois à l'échelle d'un bassin océanique entier (Nishioka et al., 2013 ; Resing et al., 2015 ; Wu et al., 2011). Toutefois, la proportion de fer hydrothermal finalement stabilisée et transportée dans l'océan profond ne constitue qu'une petite fraction de l'apport initial (~7,5 % ; Hawkes et al., 2013), en raison des nombreux puits qui influencent drastiquement la distribution du DFe durant son transport.

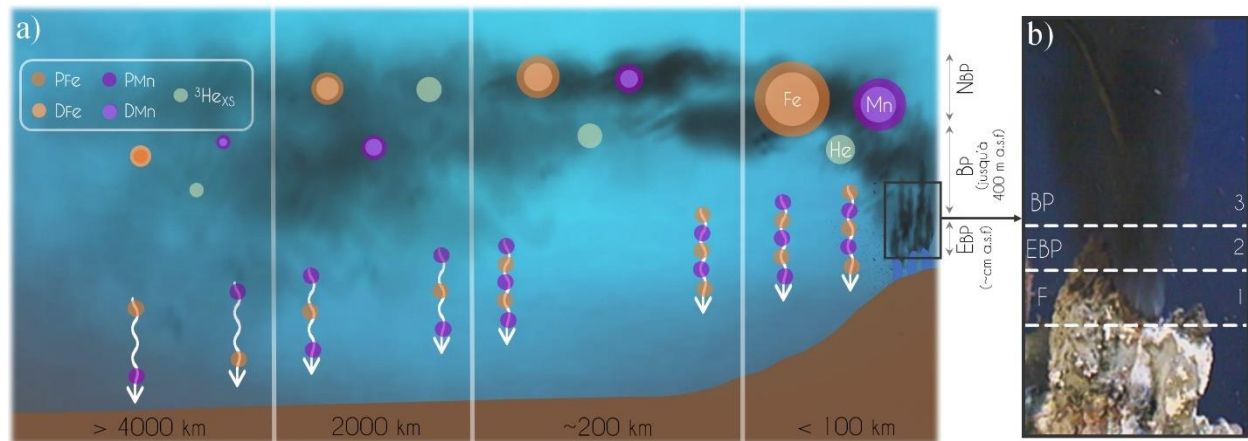
---

<sup>13</sup> Les fluides hydrothermaux sont à dissocier des panaches hydrothermaux. Alors que les fluides hydrothermaux se réfèrent à l'eau de mer modifiée lors de son passage dans la croûte océanique, les panaches hydrothermaux se forment par mélange progressif du fluide hydrothermal chaud avec l'eau de mer environnante. C'est ce panache qui se dispersera dans la colonne d'eau par le biais des processus physiques et chimiques.

<sup>14</sup> Plus le fluide est chaud et de faible salinité, moins il est dense. Ainsi, sa densité est fortement influencée par son taux de dilution par l'eau de mer.

## Box 2 : la dispersion des panaches hydrothermaux

Différentes échelles de mélange caractérisent l'évolution du panache hydrothermal à la suite de son expulsion du plancher océanique. Elles décrivent la maturité progressive du panache, notamment au travers de l'évolution de sa température, de sa composition chimique et de sa densité en regard de celle de l'eau de mer (Cotte, 2017). Trois échelles de mélange peuvent ainsi être distinguées (Lilley et al., 2013) : (1) le mélange proximal (*early buoyant plume* ; EBP), (2) le mélange intermédiaire (*buoyant plume* ; BP) et (3) le mélange distal (*neutrally buoyant plume* ; NBP). Le mélange proximal se produit à quelques centimètres de l'évent et provoque la précipitation des métaux. Cette étape intervient dès la première interaction entre le fluide et l'eau de mer (à l'échelle de la seconde), que cela soit à l'intérieur (cas des fumeurs blancs ou translucides) ou à l'extérieur du plancher océanique (cas des fumeurs noirs ; **Figure I-9**). Le mélange intermédiaire se produit lors de l'ascension du panache dans la colonne d'eau et s'étend de plusieurs centimètres à plusieurs centaines de mètres au-dessus de l'évent hydrothermal (Lilley et al., 2013 ; Mottl & McConachy, 1990). Il peut s'élever jusqu'à une hauteur de 400 m (Ferri et al., 2010). La dernière phase survient lorsque la densité du mélange atteint celle de l'eau de mer environnante et est marquée par la dispersion latérale du panache par les courants sur plusieurs milliers de kilomètres (Fitzsimmons et al., 2014 ; Resing et al., 2015 ; Wu et al., 2011). Il convient de noter que lors du mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer, de nombreuses réactions chimiques (précipitation, adsorption, ...) modifient la spéciation initiale des métaux contenus dans le fluide "pur" (**Figure I-9a**). Ainsi, selon le degré de dilution du fluide, des éléments chimiques originellement dissous peuvent se retrouver en phase particulaire, et inversement (voir **section 3.2** ; Fitzsimmons et al., 2017). En outre, d'autres processus physiques, tels que l'advection verticale, peuvent permettre l'upwelling des éléments chimiques.



**Figure I-9.** (a) Schéma de la dispersion d'un panache hydrothermal sur une échelle de 100 à 4000 km de l'évent hydrothermal. La hauteur d'élévation du panache (au-dessus du fond océanique (*a.s.f*)) est également illustrée. Les cercles concentriques représentent les proportions des différentes formes (dissous vs particulaires) de Fe et de Mn au cours du mélange entre panache et eau de mer. Les flèches représentent la perte des particules métalliques du panache (d'après Fitzsimmons et al., 2017). (b) Photographie d'un fumeur noir (Capelinhos, MAR, Ifremer) sur laquelle sont illustrées les deux premières étapes du mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer : (1) fluide pur (presque transparent), (2) mélange proximal (EBP) avec formation de fumée en raison de la précipitation des métaux puis (3) mélange intermédiaire (BP) (d'après Cotte, 2017).

### 3.2. Les puits de fer hydrothermal

De nombreux processus peuvent entraîner une perte de DFe par passage de ce dernier vers le PFe (voir **Box 3**). Ces puits de Fe hydrothermal agissent à des échelles de temps et d'espace différentes, dépendant des conditions physico-chimiques du panache émis (**Figure I-10**). La précipitation est le premier processus responsable de l'élimination du DFe hydrothermal. La majorité du DFe est effectivement précipitée dès sa sortie de l'évent hydrothermal, en raison du mélange rapide des fluides chauds, acides, anoxiques et riches en H<sub>2</sub>S avec l'eau de mer froide, basique et oxygénée (Klevenz et al., 2011 ; Lilley et al., 2013 ; Mottl & McConachy, 1990). Ce mélange conduit à la formation de précipités de sulfures de Fe, par réaction de l'oxygène avec le H<sub>2</sub>S, et/ou à l'oxydation rapide du DFe en oxyhydroxides de Fe, en raison du passage d'un milieu anoxique à un milieu oxique. Ce processus est d'autant plus important que les conditions physico-chimiques (pH, température, oxygénation) sont différentes entre le fluide émis et l'eau de mer. Ces particules nouvellement formées participent à la construction des édifices en cheminées, caractéristiques des sources hydrothermales (**Figure I-7c-e**), et alimentent les sédiments métallifères à proximité de la source (Bruland & Lohan, 2006). Au niveau des sources hydrothermales profondes, 32 à 90 % du DFe est définitivement perdu par le biais de ce processus (Field & Sherrell, 2000 ; González-Santana et al., 2020 ; Lough et al., 2019).

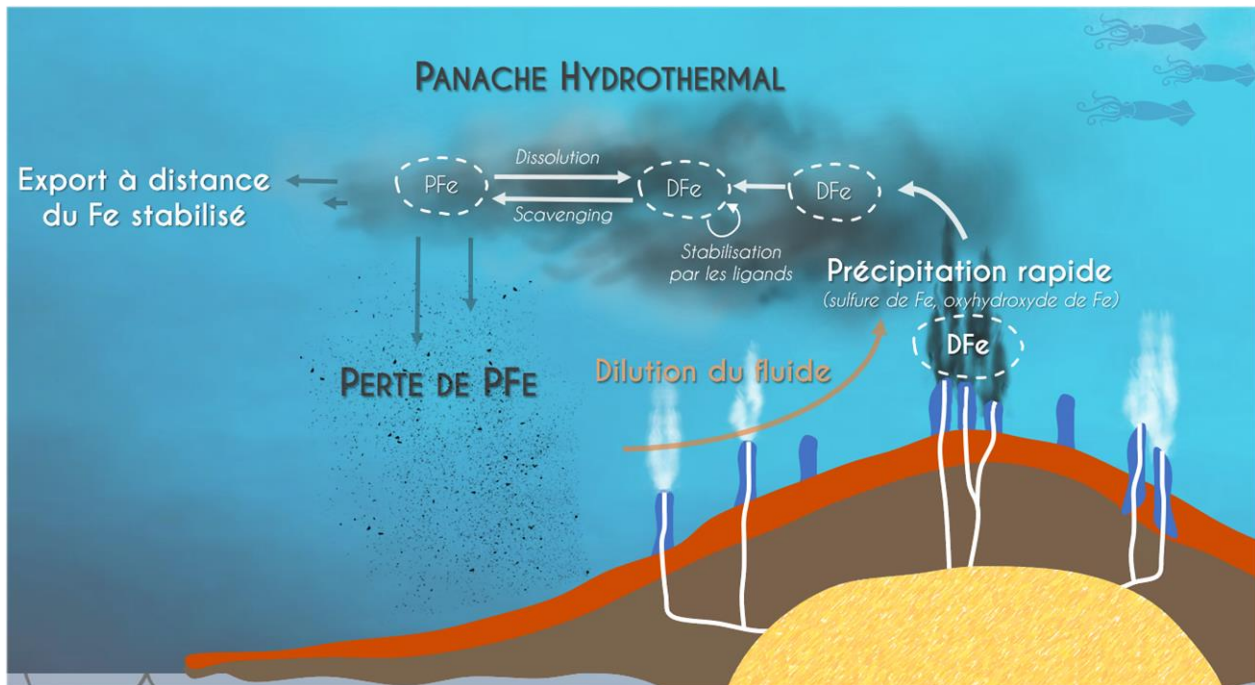


Figure I-10. Schéma conceptuel des puits de fer hydrothermal profond.

### Box 3 : les réservoirs de fer dissous et particulaire

Le fer est opérationnellement défini par filtration, généralement réalisée sur  $0,45 \mu\text{m}$  (Cutter et al., 2017). Ainsi, le fer total peut être divisé en PFe ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ) et DFe ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ), ce dernier incluant le fer colloïdal ( $> 0,02 \mu\text{m}$ ) et soluble ( $< 0,02 \mu\text{m}$ ). Chacun de ces réservoirs contient des formes de Fe inorganiques et organiques pouvant aisément passer d'un réservoir à l'autre. Du DFe peut ainsi se transformer en PFe par le biais de différents processus, tels que le scavenging, la précipitation ou l'absorption biologique, et inversement, par le biais de processus de dissolution ou de reminéralisation. Toutefois, une grosse proportion du DFe est complexée par des ligands organiques (Gledhill, 2012). Ils forment des complexes peu réactifs, augmentant ainsi la stabilité et le temps de résidence du DFe en eau de mer (Boye et al., 2010 ; Kuma et al., 1996 ; Wu et al., 2001). Ces ligands, très abondants dans les panaches hydrothermaux, semblent être les acteurs de la stabilisation du DFe hydrothermal sur de grandes échelles spatiales (Bennett et al., 2008 ; Hawkes et al., 2013). En absence de ligands, la majeure partie du DFe libéré dans l'océan se transforme rapidement en PFe (Baker & Croot, 2010) en raison de sa faible solubilité. Le stock de fer total est, par ailleurs, souvent dominé par le PFe (Chever et al., 2010 ; De Baar & De Jong, 2001).

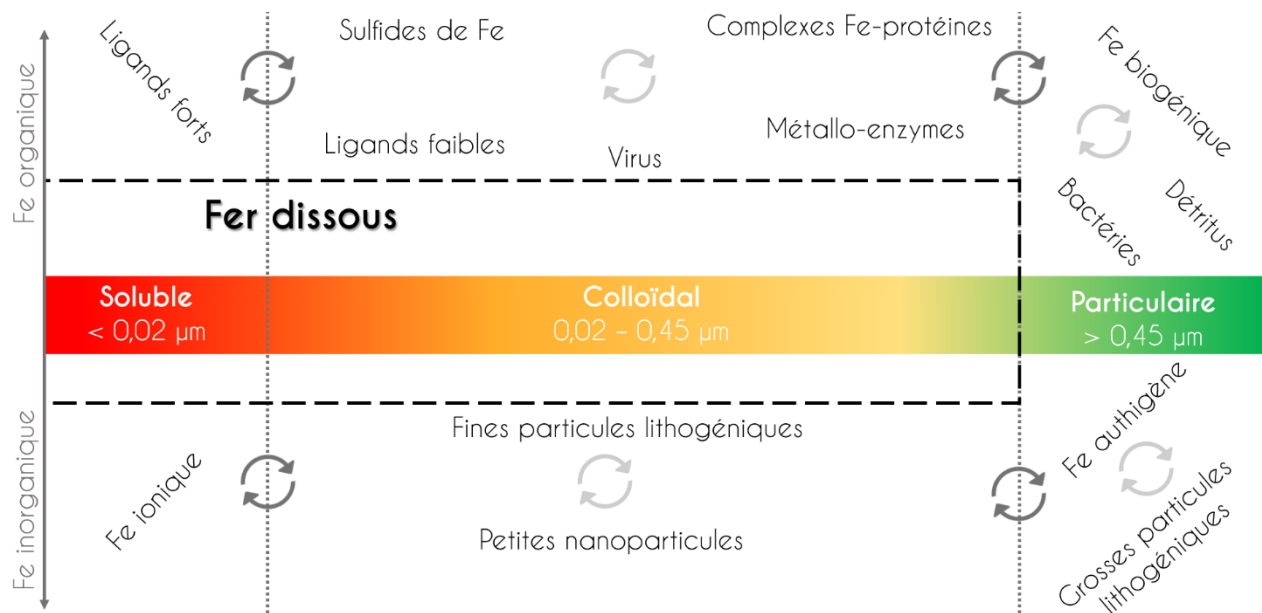


Figure I-11. Schéma illustrant les différents composants des réservoirs de fer dissous (soluble et colloïdal) et particulaire (d'après Tagliabue et al., 2017 et Wu & Luther III, 1994).

Outre la précipitation significative du DFe, le mélange des fluides hydrothermaux purs avec l'eau de mer induit un important effet de dilution qui, sans entraîner de perte de DFe à proprement parler, réduit néanmoins drastiquement sa concentration initiale (Figure I-10). Cet effet dilutif perdure pendant la dispersion du panache hydrothermal et peut être estimé par le

suiivi de traceurs conservatifs ou quasi conservatifs<sup>15</sup>. Le traceur le plus utilisé, le Mn dissous, bénéficie d'un taux d'élimination considérablement plus lent que le processus de dilution du panache. Il peut ainsi être utilisé sur une large gamme de dilution (jusqu'à un facteur de ~100 000 ; [Hawkes et al., 2013](#) ; [Waeles et al., 2017](#) ; [Wang et al., 2022](#)).

La part de DFe n'ayant pas précipité est transportée à distance de la source dans le panache hydrothermal (**Figure I-10**). L'élément est alors soumis à un nouveau puits, le scavenging. Ce processus élimine le DFe par adsorption du fer sur la surface des particules en suspension ou par agrégation du fer colloïdal (voir **Box 3** ; [Balistrieri et al., 1981](#) ; [Goldberg, 1954](#) ; [Turekian, 1977](#)). Bien que ce processus agisse dans l'ensemble des systèmes océaniques et à toute profondeur, il est particulièrement important dans les régions influencées par l'hydrothermalisme où les particules peuvent être très abondantes ([Tagliabue & Resing, 2016](#)). Alors qu'une proportion de ce PFe formé par scavenging sédimente hors du panache (**Figure I-10**), une partie subsiste et retourne dans le réservoir de DFe par des mécanismes de dissolution et/ou de désorption ([Ussher et al., 2004](#)). Ainsi, dans le panache hydrothermal dispersé règne un véritable échange dynamique entre DFe et PFe, l'un passant continuellement à l'autre. Toutefois, une part de DFe réfractaire<sup>16</sup> est épargnée, en raison de sa stabilisation par des ligands organiques (voir **Box 3** ; [Gledhill, 2012](#)). La formation de complexes Fe-ligands prévient la réactivité du DFe avec d'autres espèces ou particules. Ainsi, ces ligands, abondants dans les fluides hydrothermaux, modèrent les interactions entre DFe et PFe au profit du DFe ([Bennett et al., 2008](#) ; [Sander & Koschinsky, 2011](#)).

Comme expliqué tout au long de cette section, l'influence de ces puits sur le fer hydrothermal dépend fortement des conditions physico-chimiques de la colonne d'eau. Ils peuvent ainsi être grandement accentués à plus faible profondeur – au-dessus de 200 m – en raison des niveaux nettement supérieurs de température et de pH ainsi que de la haute teneur en particules ([Beghoura et al., 2019](#) ; [Black et al., 2020](#)). Par ailleurs, des puits de fer additionnels, n'agissant qu'à proximité de la couche de surface, entrent également en jeu. On peut notamment citer l'absorption biologique<sup>17</sup>, majoritairement médié par le phytoplancton ([Sunda & Huntsman,](#)

---

<sup>15</sup> Les éléments chimiques dits "conservatifs" ont une très faible réactivité chimique ou biologique. Leur distribution n'est ainsi contrôlée que par des processus de mélange.

<sup>16</sup> Une espèce chimique réfractaire désigne une espèce très stable, résistante aux influences physiques ou chimiques. Ce terme est l'opposé d'une espèce chimique labile étant, par définition, très instable.

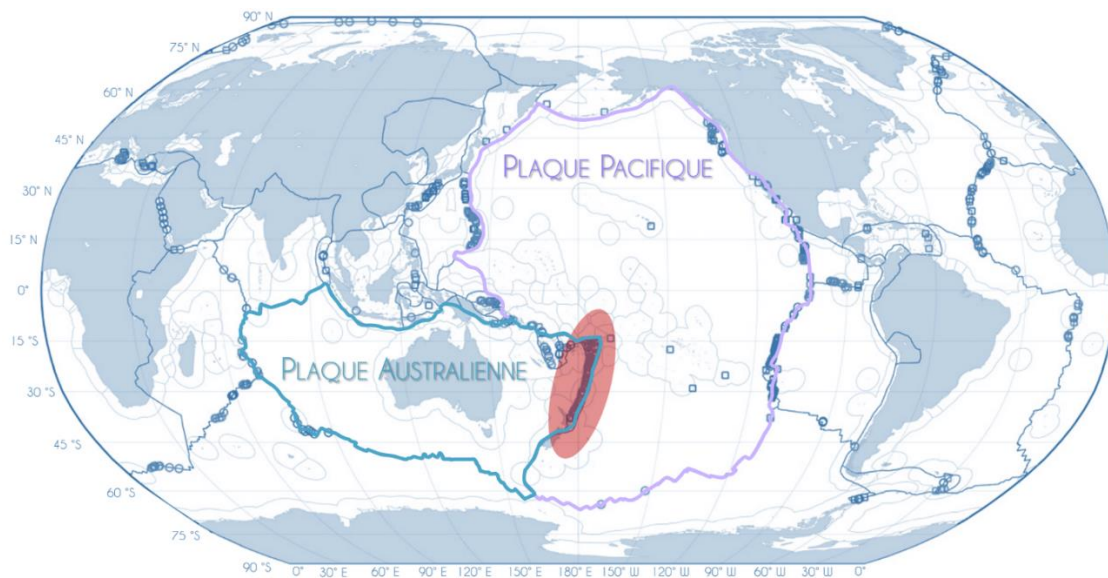
<sup>17</sup> L'absorption biologique se réfère à l'incorporation dans un organisme vivant d'éléments ou substances chimiques, le plus souvent des nutriments.

1995), ou encore la photoréduction du DFe (Rijkenberg et al., 2003). Cette dernière peut mener à la dissociation des complexes Fe-ligands (Johnson et al., 1994 ; Miller et al., 1995), formant ainsi du DFe labile possiblement perdu par scavenging. **Toutefois, le devenir du fer d'origine hydrothermale n'a été étudié qu'au sein de systèmes hydrothermaux très profonds, généralement à des profondeurs supérieures à 2000 m, et la connaissance des processus influençant la distribution du fer hydrothermal à faible profondeur reste fragmentaire.** Il a pourtant été suggéré que l'activité hydrothermale puisse se produire à faible profondeur, non loin de la couche de surface, principalement en lien avec les arcs insulaires qui sont prépondérants dans l'océan Pacifique Sud-Ouest.



### 3.3. Le contexte de l'hydrothermalisme dans l'océan Pacifique Sud-Ouest

Dans l'océan Pacifique Sud-Ouest, la plaque Pacifique subducte<sup>18</sup> vers l'ouest sous la plaque Australienne au niveau de la fosse des Tonga<sup>19</sup> (Figure I-12). Ce processus géodynamique a donné naissance à l'Arc insulaire des Tonga-Kermadec, une guirlande de volcans actifs, sous-marins et terrestres. Il s'agit de la zone de subduction la plus longue (~2530 km – représentant à elle seule 40 % des arcs insulaires du Pacifique Ouest), linéaire, rapidement convergente et sismiquement active du globe (De Ronde et al., 2003 ; Embley et al., 2009 ; Embley & Rubin, 2018 ; Rubin et al., 2013). Elle héberge en conséquence la plus forte densité de volcans sous-marins (~60) et de sources hydrothermales associées (Figure I-12 ; Timm et al., 2013), avec approximativement 2,6 sites hydrothermaux tous les 100 km d'arc (Massoth et al., 2007). Entre 21°09' et 24°48'S, 15 centres volcaniques majeurs ont été étudiés, dont sept présentant des preuves irréfutables d'activité hydrothermale (Massoth et al., 2007). Parmi ces sites actifs, deux d'entre eux voient leur sommet au-dessus de 500 m de profondeur.



**Figure I-12.** Carte représentant les sites hydrothermaux connus dans les différents océans du globe, principalement localisés aux limites des plaques tectoniques. La localisation de ces sites est marquée d'un symbole bleu. En rouge est surligné l'Arc des Tonga-Kermadec, formé par subduction de la plaque Pacifique (encadrée en lilas) sous la plaque Australienne (encadrée en bleu), et dont l'abondance en sites hydrothermaux dépasse largement les autres localités (Beaulieu & Szafranski, 2020) (d'après German et al., 2016).

<sup>18</sup> La subduction est le plongement d'une plaque tectonique sous une autre.

<sup>19</sup> La fosse des Tonga est la deuxième fosse la plus profonde du globe après la fosse des Mariannes (11034 mètres), atteignant 10 882 m à son point le plus bas, nommé *Horizon Deep* (Wright et al., 2000).

#### Box 4 : la formation du Bassin d'arrière-arc de Lau

Le Bassin d'arrière-arc de Lau est relativement jeune puisqu'il s'est formé il y a moins de six millions d'années (Gill, 1976). Durant le Pliocène, la subduction de la plaque Pacifique sous la plaque Australienne a créé une fosse entre les deux plaques, faisant alors fondre le manteau de la plaque sous-jacente. Le magma qui en résulte est monté vers la surface, aboutissant à la formation d'un arc insulaire. Au fur et à mesure que du magma supplémentaire s'échappait, des fossés d'effondrement<sup>20</sup> se sont creusés au niveau de l'arc volcanique, le divisant ainsi en deux parties distinctes (Karig, 1972). L'expansion ultérieure des plaques Australienne et Pacifique a progressivement éloigné les deux arcs l'un de l'autre. Ce phénomène s'est poursuivi jusqu'à il y a 5,5-6 millions d'années, formant l'actuel Bassin d'arrière-arc de Lau (Taylor & Martinez, 2003 ; Zellmer & Taylor, 2001) contenu entre les deux arcs nouvellement formés : l'arc de la dorsale de Lau, aujourd'hui rémanent<sup>21</sup>, et l'Arc volcanique des Tonga (Figure I-1b ; Tappin et al., 1994).

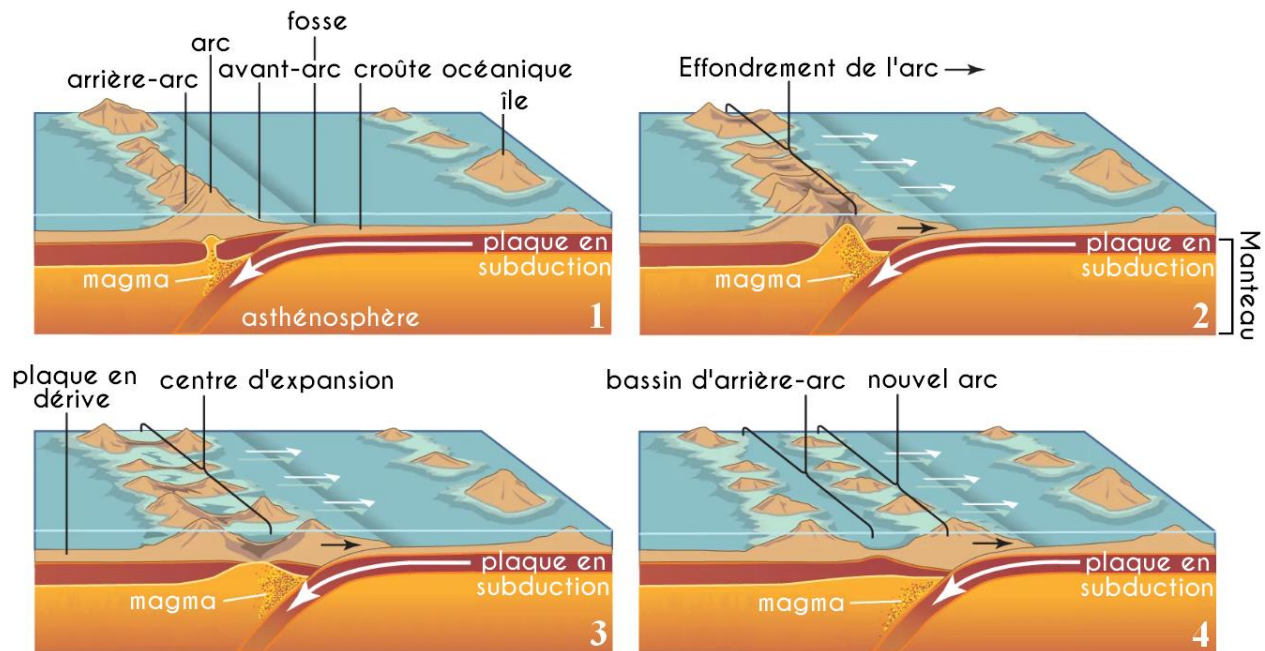


Figure I-13. Représentation étape par étape de la formation d'un bassin d'arrière-arc (par Encyclopædia Britannica Inc., 2012).

À ces deux volcans peu profonds, des panaches hydrothermaux ont pu être identifiés par le suivi de traceurs de l'hydrothermalisme ( $^3\text{He}$ , pH,  $\text{CH}_4$ , Fe et Mn dissous, soufre particulaire) et d'anomalies thermiques et néphéométriques<sup>22</sup> (Baker et al., 2005 ; Massoth et al., 2007). Au volcan 1, deux panaches hydrothermaux ont été détectés : un panache assez fin, d'environ 20 m d'épaisseur, à une profondeur de 170 m, et un panache plus épais, de 80 m d'épaisseur, à environ

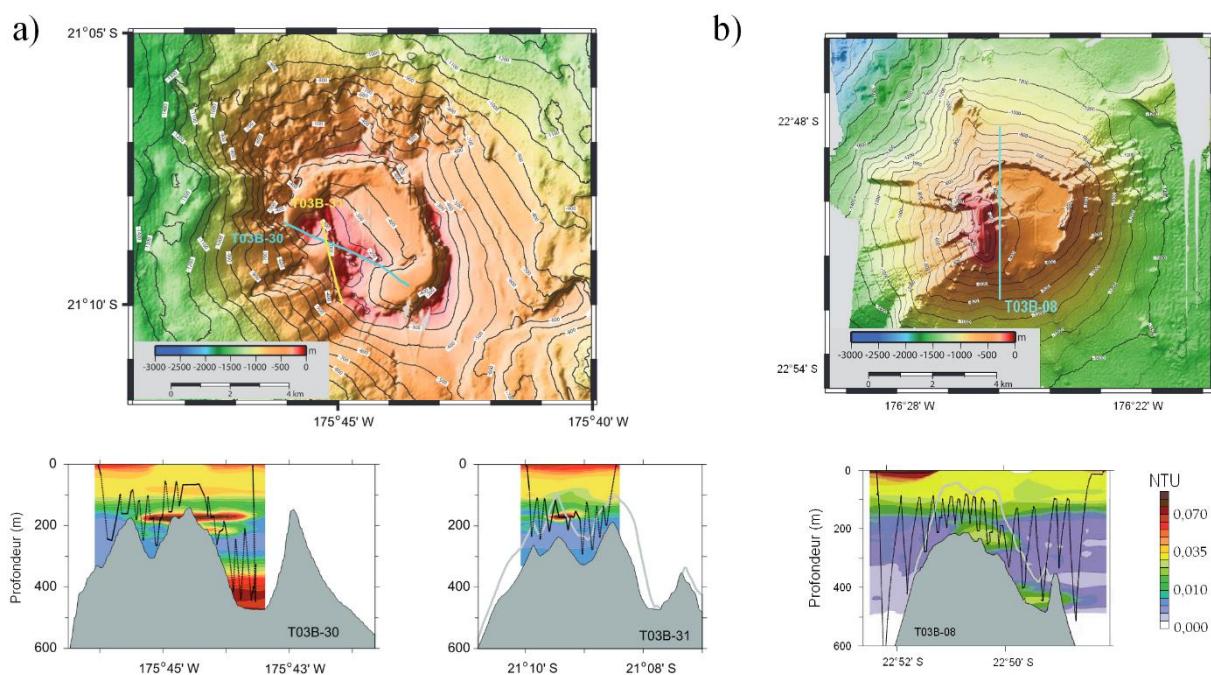
<sup>20</sup> Un fossé d'effondrement est une zone où la croûte océanique est en expansion, provoquant alors son affaissement le long de failles normales.

<sup>21</sup> Un arc rémanent est une dorsale sous-marine se trouvant en arrière d'un arc insulaire actif (Karig, 1972).

<sup>22</sup> La néphéométrie est la mesure de la teneur de particules en suspension dans l'eau de mer.



400 m de fond (**Figure I-14**). Le panache peu profond présentait les valeurs les plus remarquables de  $\delta^3\text{He}^{23}$  (73 %), de  $\text{CH}_4$  (7,1 nmol L<sup>-1</sup>), de Mn dissous (29 nmol L<sup>-1</sup>) et d'anomalies de pH (-0,08) ainsi qu'un enrichissement très important en DFe (101 nmol L<sup>-1</sup>) et soufre particulaire (7 nmol L<sup>-1</sup>). Au volcan 8, aussi connu sous le nom de “*Pelorus Reef*”, deux panaches hydrothermaux ont été identifiés. Toutefois, la néphélogéométrie de ces derniers étaient deux fois moins importante que ceux détectés au volcan 1 ([Massoth et al., 2007](#)). Le premier panache, d'environ 50 m d'épaisseur, a été repéré à 240 m de fond tandis que le second, plus profond et plus épais, régnait autour de 440 m de profondeur. Bien que seules de faibles anomalies de  $\delta^3\text{He}$  (< 2 %) et de Mn dissous (1-4 nmol L<sup>-1</sup>) aient été détectées, les panaches étaient toutefois associés à d'importantes anomalies de pH (-0,02 et -0,04), de DFe (26-60 nmol L<sup>-1</sup>) et de  $\text{CH}_4$  (3,2 nmol L<sup>-1</sup>).



**Figure I-14.** Bathymétrie et profils de néphélogéométrie aux volcans sous-marins peu profonds identifiés le long de l'Arc des Tonga : **(a)** volcan 1 (21°9'S, 175°45'W) et **(b)** volcan 8 (22°50'S, 176°25'W). Sur chacun des panels sont représentées la bathymétrie du volcan et la stratégie d'échantillonnage, dite en “tow-yo”, avec vue en plan (panel supérieur) et vue en coupe (panel inférieur). Sur le panel inférieur est illustré la néphélogéométrie (en NTU) (d'après [Massoth et al., 2007](#)).

<sup>23</sup> Des valeurs d'anomalies en  $\delta^3\text{He}$  supérieures à 30 % sont nécessaires pour une prédiction fiable de la présence d'un panache hydrothermal. Une telle valeur indique un excès en  $^3\text{He}$  et donc un apport de cet isotope depuis le manteau terrestre par le biais de l'activité hydrothermale et/ou volcanique ([Craig & Lupton, 1981](#)).

Cette étude de [Massoth et al. \(2007\)](#) fournit des preuves fondamentales que l'activité hydrothermale est susceptible de se produire à faible profondeur, le panache le moins profond ayant été mesuré à seulement 170 m sous la surface. Il est ainsi probable que les panaches émis par des sources peu profondes (< 300 m) puissent atteindre la couche photique (0-150 m). Cette éventualité est d'autant plus envisageable que la majorité des sources hydrothermales restent aujourd'hui inconnues, inexplorées et non caractérisées ([Beaulieu et al., 2013](#)). Depuis le début de ce siècle, les découvertes de sources hydrothermales se sont multipliées de manière exponentielle, notamment au niveau de l'Arc des Tonga, qui englobe plus de 20 % des sources découvertes au cours des deux dernières décennies ([Beaulieu & Szafranski, 2020](#)). Si des sources hydrothermales peu profondes alimentent effectivement la couche photique du Bassin de Lau, leurs panaches pourraient avoir un impact non négligeable sur les communautés planctoniques vivant en surface et sur l'export de particules à petite ou grande échelle spatiale et temporelle.

### 3.4. Impact de l'hydrothermalisme peu profond sur la biogéochimie du Bassin de Lau

#### 3.4.1. Sur les communautés planctoniques de surface

L'étude de [Massoth et al. \(2007\)](#) démontre qu'il est fort probable que des panaches hydrothermaux puissent atteindre la couche de surface. Si l'on s'intéresse à nouveau à la distribution en DFe présentée en [Figure I-3b](#), l'étendue, l'épaisseur et la dispersion du "nuage" riche en DFe mesuré par [Guieu et al. \(2018\)](#) semblent analogues aux panaches hydrothermaux mesurés par [Massoth et al. \(2007\)](#). Cet enrichissement pourrait donc être issu d'un événement hydrothermal peu profond. Curieusement, ce panache semble déclencher deux réponses totalement opposées :

- (1) En périphérie du panache, les fortes concentrations en DFe, comprises entre 0,5 et 2 nmol L<sup>-1</sup>, semblent fertiliser le phytoplancton diazotrophe, dont les taux de fixation atteignent des valeurs supérieures à 10-20 nmol N L<sup>-1</sup> j<sup>-1</sup> ([Figure I-3a](#)) ;
- (2) Au cœur du panache, où ont été mesurées des concentrations en DFe supérieures à 2 nmol L<sup>-1</sup>, les taux de fixation de N<sub>2</sub> se sont avérés nettement plus faibles (~5 nmol N L<sup>-1</sup> j<sup>-1</sup>), bien qu'ils soient restés plus élevés que dans la gyre Pacifique Sud où ils étaient quasiment indétectables.

Ces observations laissent supposer un potentiel effet négatif, voire toxique, du fluide peu dilué sur les organismes diazotrophes. Un tel effet, s'il existe, peut s'expliquer par la présence, au sein des panaches hydrothermaux, de nombreux métaux à des concentrations pouvant être toxiques pour les micro-organismes marins. Parmi ces métaux figurent le Cu, le Cd, le Pb et le mercure (Hg) dont les effets délétères sur les communautés planctoniques sont bien documentés. À fortes concentrations ont notamment été rapportés des diminutions drastiques de croissance, une inhibition de la photosynthèse et un dysfonctionnement des mécanismes enzymatiques et d'absorption (e.g., [Brand et al., 1986](#) ; [Elbaz et al., 2010](#) ; [Hessler, 1974](#)). Toutefois, de nombreux facteurs abiotiques, tels que les conditions physico-chimiques du milieu, et biotiques, tels que l'espèce exposée, les stratégies d'absorption ou encore les mécanismes de détoxification, peuvent influencer la tolérance des organismes aux métaux ([Buchwalter & Cain, 2005](#)). La production de

ligands organiques est probablement le mécanisme de détoxification le plus commun pour le phytoplancton (e.g., [Moffett, 1995](#) ; [Saito & Moffett, 2001](#) ; [van den Berg et al., 1987](#)). La biodisponibilité des métaux dans l'océan est effectivement contrôlée par leur complexation avec des ligands forts, dont la production peut être médiée par le phytoplancton dans deux buts distincts : (1) l'absorption de micronutriments, comme le  $\text{Fe}^{2+}$  ([van den Berg, 1995](#)), ou (2) la réduction de la toxicité de certains ions métalliques, comme le  $\text{Cu}^{2+(24)}$  ([Dupont et al., 2004](#) ; [Moffett & Brand, 1996](#)). Parmi ces ligands peuvent être cités les thiols, des composés organo-sulfurés de faible poids moléculaire répondant à la formule générique  $\text{R-SH}^{25}$  ([Buckberry & Teesdale-Spittle, 1996](#) ; [Morrison et al., 2010](#)). Ces derniers se complexent avec un large éventail de métaux dont le Cd, le Cu, le Pb et le Hg, les transformant en composés non biodisponibles aux communautés exposées ([Ahner & Morel, 1995](#) ; [Zenk, 1996](#)). Bien que les effets des métaux traces sur le phytoplancton commencent à être grandement élucidés, la grande majorité de ces études a toutefois été réalisée sur des cultures mono-spécifiques ou des assemblages naturels côtiers, après ajout d'un (ou d'un cocktail d') élément(s) trace(s), en lien avec la pollution côtière (e.g., rejets d'effluents industriels ou agricoles). **À ce jour, l'effet des panaches hydrothermaux peu profonds riches en métaux traces sur le fonctionnement des communautés phytoplanctoniques océaniques naturelles, qu'il soit fertilisant ou toxique, n'a jamais été caractérisé. En raison de l'impact potentiel de l'hydrothermalisme sur la couche photique du Bassin de Lau, de telles études sont pourtant indispensables.**

### 3.4.2. Sur l'export de particules biologiques et lithogéniques

Outre un éventuel effet toxique, les apports de DFe dans le Bassin de Lau ont généré un patch de productivité de 360,000 km<sup>2</sup> en grande partie soutenu par les diazotrophes ([Bonnet et al., en rév.](#)). Un tel effet fertilisant ne peut qu'impacter l'export de particules biologiques et, consécutivement, la pompe à carbone biologique<sup>26</sup>. Dans le cadre du changement climatique en cours et du rôle majeur de l'océan en tant que puits de CO<sub>2</sub> atmosphérique, il est capital de

---

<sup>24</sup> Le  $\text{Cu}^{2+}$  est la forme la plus toxique du cuivre. En effet, des concentrations aussi faibles que 2,3 pmol L<sup>-1</sup> ont été démontrées comme toxique pour les communautés phytoplanctoniques ([Mann et al., 2002](#)). Par ailleurs, ce sont en général les formes ioniques des métaux qui sont les plus toxiques pour les organismes, en raison de leur plus grande biodisponibilité ([Ahner et al., 1994, 1998](#) ; [Brand et al., 1986](#) ; [Sunda, 1994](#)).

<sup>25</sup> Où R est un radical organique et -SH, le groupe sulfhydryle.

<sup>26</sup> La pompe à carbone biologique est une série de processus biologiques conduisant au transport du carbone produit dans la couche photique vers les fonds marins, où il sera séquestré sur des échelles de temps géologiques.

caractériser les paramètres régissant l'efficacité de cette pompe (GIEC, 2022). Parallèlement, les panaches hydrothermaux génèrent d'innombrables particules en suspension tout au long de leur dispersion dans la colonne d'eau, dont des quantités significatives de métaux traces par le biais d'échanges dynamiques entre formes dissoutes et particulières (voir **section 3.2**). Ces particules lithogéniques<sup>27</sup> peuvent sédimenter à proximité des sources mais également sur de plus grandes échelles spatiales (e.g., Fitzsimmons et al., 2014 ; Resing et al., 2015 ; Wu et al., 2011), impactant ainsi la biogéochimie de l'ensemble du Bassin de Lau. L'origine de ce matériel lithogénique particulaire peut être distinguée suivant de nombreux paramètres incluant :

- (1) La taille des particules ; le matériel d'origine hydrothermale ou volcanique étant caractérisé par des particules de taille grossière et très hétérogène. En effet, alors que la taille des particules détritiques, issues d'écosystèmes pélagiques classiques, ne dépasse généralement pas les 3  $\mu\text{m}$  (Horn et al., 1970 ; Leinen, 1989), les particules hydrothermales et volcaniques sont de taille bien plus variable (1-1000  $\mu\text{m}$  ; Lou et al., 2020 ; Ng et al., 2019 ; Osman et al., 2020). Alors que la gamme de taille la plus haute (> 100  $\mu\text{m}$ ) indiquerait une proximité de la source de particules éventuelle, la tranche la plus basse (1-100  $\mu\text{m}$ ) illustrerait un transport distal (Lou et al., 2020).
- (2) Le traçage Al-Fe-Mn ; les particules détritiques, hydrothermales et volcaniques se démarquent par leurs signatures géochimiques. Le matériel particulaire détritique est caractérisé par une forte teneur en Al mais faible en Fe et Mn (Revelle, 1944). Les particules d'origine hydrothermale sont caractérisées par du matériel riche en Fe et Mn, mais pauvre en Al (Boström et al., 1969). Ce traçage permet également de discriminer le matériel d'origine volcanique, caractérisé par des particules enrichies en Al, Fe et silice mais appauvries en Mn (voir **Box 1** ; Osman et al., 2020). En complément de ces éléments, d'autres, tels que le Cu, le Zn ou le Ni, peuvent fournir des informations complémentaires sur l'origine du matériel et la proximité de la source (Trocine & Trefry, 1988).

---

<sup>27</sup> Dans les systèmes marins, les particules lithogéniques sont des assemblages réfractaires de minéraux d'origine crustale qui traversent la colonne d'eau ou qui composent les sédiments du fond océanique. Dans la plupart des zones océaniques pélagiques, elles représentent une composante mineure du flux de particules marines, loin des apports lithogènes tels que la poussière éolienne et des sédiments des marges continentales (François et al., 2002). Les particules lithogéniques peuvent toutefois être très abondantes dans les systèmes hydrothermaux et volcaniques (Ohnemus & Lam, 2015).

(3) Le taux de sédimentation dans le cadre du matériel issu des sédiments du fond océanique ; ces derniers variant grandement des plaines abyssales aux côtes océaniques (Restreppo et al., 2020). Alors que les taux de sédimentation dans les écosystèmes pélagiques sont généralement très faibles (1-5 mm ky<sup>-1</sup>(28) ; Li & Schoonmaker, 2003 ; Piper, 2005), les flux de matériaux plus importants associés aux systèmes hydrothermaux se traduisent par des taux de sédimentation plus rapides (jusqu'à plusieurs cm ky<sup>-1</sup> ; Cave, 2002 ; Dutkiewicz et al., 2016).

Ces paramètres peuvent être suivis tant pour les particules exportées dans la colonne d'eau que pour les sédiments du fond océanique, fournissant ainsi des indications essentielles sur la signature géochimique des particules lithogéniques à différentes échelles temporelles (i.e., de quelques mois pour les particules en suspension à plusieurs millions d'années pour les sédiments du fond océanique). De multiples études se sont intéressées au transport de particules dans la colonne d'eau au sein de nombreuses régions océaniques par le biais de pièges à sédiments (e.g., Honjo et al., 2000 ; Lampitt et al., 2010 ; Okubo et al., 2007). Toutefois, les particules composant les sédiments du fond océanique y restent particulièrement peu prises en compte, bien que les fonds marins soient l'ultime piège de ces particules. Aucune étude ne s'est non plus intéressée à la signature et au transport des particules lithogéniques dans la zone du point chaud de diazotrophie, pourtant riche en activité hydrothermale (Beaulieu & Szafranski, 2020) et soumis à des dynamiques de méso-échelle susceptibles d'influencer le devenir des particules (tourbillons de turbulence<sup>29</sup> ; Rousselet et al., 2018). **En particulier, la variabilité spatio-temporelle de la signature biologique et géochimique des particules de la colonne d'eau et des sédiments du fond océanique reste mal paramétrée.**

---

<sup>28</sup> "ky" réfère à une période de 1000 ans.

<sup>29</sup> Un tourbillon de turbulence est une masse fluide turbulente océanique d'un diamètre variant de quelques centimètres à plusieurs centaines de kilomètres. Ils peuvent être formés par la présence d'obstacles (îles, convergence de courants, ...).

## 4. Les objectifs du présent travail de thèse

---

Le présent travail de thèse s'est focalisé sur le rôle des sources hydrothermales peu profondes sur la biogéochimie de l'océan Pacifique Sud-Ouest, en particulier dans le Bassin de Lau. Il s'organise autour de trois grandes questions :

- (1) Quelle est l'origine du fer dans l'océan Pacifique Sud-Ouest et quels sont les processus qui influencent sa distribution ?**
- (2) Quels sont les impacts des panaches hydrothermaux peu profonds riches en métaux sur les communautés planctoniques de surface ?**
- (3) Existe-t-il une variabilité spatio-temporelle de la signature hydrothermale des particules exportées dans le Bassin de Lau ?**

Les approches choisies pour répondre à ces questions ont consisté en des observations *in-situ* et expérimentales menées dans deux sous-régions très contrastées :

- Le Bassin de Lau, caractérisé par une oligotrophie modérée, de fortes concentrations en DFe, et des taux de fixation de N<sub>2</sub> très élevés ;
- La gyre Pacifique Sud, caractérisée par une ultra-oligotrophie, de faibles concentrations en DFe et des taux de fixation de N<sub>2</sub> faibles, voire indétectables.

Ce travail est d'autant plus important que l'océan Pacifique Sud-Ouest est chroniquement sous-échantillonné, notamment pour les métaux traces ([Fitzsimmons et al., 2014](#)), et que le rôle de ces métaux dans la biogéochimie du Bassin de Lau restait, jusqu'à aujourd'hui, inexploré.



Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet TONGA (*shallow hydroThermal sources of trace elements : potential impacts on biological activity and the biological carbon pump* ; Guieu & Bonnet, 2019 ; <http://tonga-project.org/web/>), dont le but est de caractériser l'impact potentiel des sources hydrothermales peu profondes sur les communautés planctoniques, les cycles biogéochimiques et l'export ainsi que leur rétroaction sur la composition atmosphérique dans l'Océan Pacifique Sud-Ouest (voir **Chapitre II**). Cette visée principale est divisée en trois sous-objectifs :

- (1) Comprendre l'impact de l'hydrothermalisme peu profond sur la distribution des éléments traces et isotopes dans la couche de mélange marine de l'Océan Pacifique Sud-Ouest. Les **Chapitres III** et **V** de ce travail de thèse répondront en partie à cette problématique, en s'intéressant à la distribution du fer dans la zone et à l'impact de l'hydrothermalisme sur les concentrations en métaux traces au sein des particules exportées et sédimentées dans la région ;
- (2) Étudier l'influence des composés organiques sur la chimie du fer afin de mieux appréhender les mécanismes contrôlant la biodisponibilité et la complexation organique de cet élément ;
- (3) Étudier l'effet potentiel des fluides hydrothermaux sur le fonctionnement des écosystèmes. Les **Chapitres IV** et **V** de ce travail de thèse aborderont en partie cette question, en se penchant sur l'impact direct de l'hydrothermalisme sur les communautés planctoniques naturelles et sur l'export de matières biologiques dans l'Océan Pacifique Sud-Ouest.

Il convient de noter que le projet TONGA ainsi que les présents travaux de thèse reposent sur des objectifs nécessitant une combinaison d'approches multidisciplinaires, à la fois expérimentales et de terrain. En effet, une part importante de la stratégie proposée est originale et regroupe la biogéochimie, l'océanographie physique et les géosciences en un seul projet, ce qui est rarement entrepris. Ces travaux de thèse ont, par ailleurs, été réalisés en collaboration avec de nombreux laboratoires français (AD2M, EPOC, GET, LEMAR, LOCEAN, LOV, MIO) et internationaux (Liverpool University).

Outre cet aspect international important pour mon travail, le cadre programmatique national et international est à souligner également. En effet, mon travail trouve son cadre au sein



des priorités scientifiques du programme national LEFE-CYBER, puisqu'ils contribuent **(1)** aux thèmes 1 (“Étude de la productivité marine à différentes échelles”) et 4 (“Biodiversité fonctionnelle, cycles biogéochimiques et fonctionnement des écosystèmes”) du programme en se concentrant sur l'influence des apports hydrothermaux sur plusieurs groupes fonctionnels du phytoplancton ainsi qu'à leur effets sur les stocks et flux biogéochimiques, mais également **(2)** au thème 3 (“Cycles biogéochimiques des éléments traces et isotopes”) en étudiant l'effet des sources hydrothermales sur la distribution et le cycle du fer dans le Pacifique Sud-Ouest. Sur le plan international, mes travaux de thèse contribuent également de manière significative à deux grands programmes GEOTRACES et IMBER. En effet, la quantification précise du fer hydrothermal à l'échelle régionale et des processus influençant sa distribution alimentera le thème 1 du programme GEOTRACES (“Flux et processus aux interfaces océaniques”) tandis que la caractérisation du rôle des apports hydrothermaux sur la productivité biologique, jamais étudié par des observations et des études de processus *in-situ* à ce jour, enrichira le thème 2.3 du programme IMBER (“Effet de la modification des apports en macro- et micronutriments”). Par ailleurs, ces travaux de thèse pourraient ouvrir d'intéressantes perspectives pour le récent programme BIOGEOSCAPES s'intéressant au fonctionnement du métabolisme océanique et à ses interactions avec le cycle des nutriments, y compris le fer.

Ce manuscrit est articulé autour de plusieurs chapitres, chacun correspondant aux trois grandes questions énoncées ci-dessus (**Chapitres III, IV et V**). Les différents aspects de méthodologie liés à l'échantillonnage, aux analyses et aux études expérimentales qui n'ont pu être développés en détail dans ces différents chapitres sont détaillées dans le chapitre suivant (**Chapitre II**). Un dernier chapitre, le **Chapitre VI**, intègre une synthèse des recherches menées permettant l'élaboration d'hypothèses et de perspectives futures quant au fonctionnement de divers environnements LNLC, en lien avec les apports hydrothermaux.

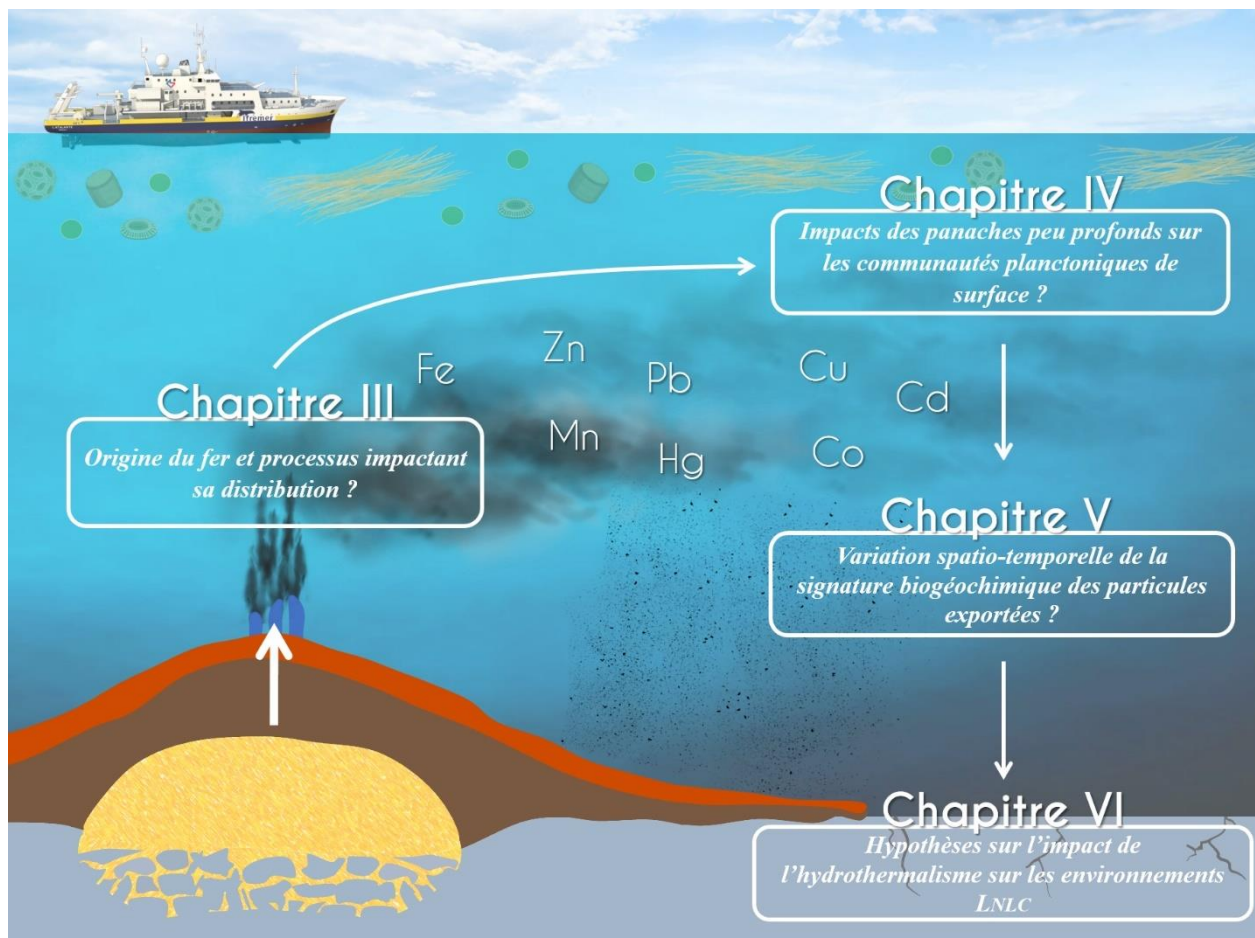
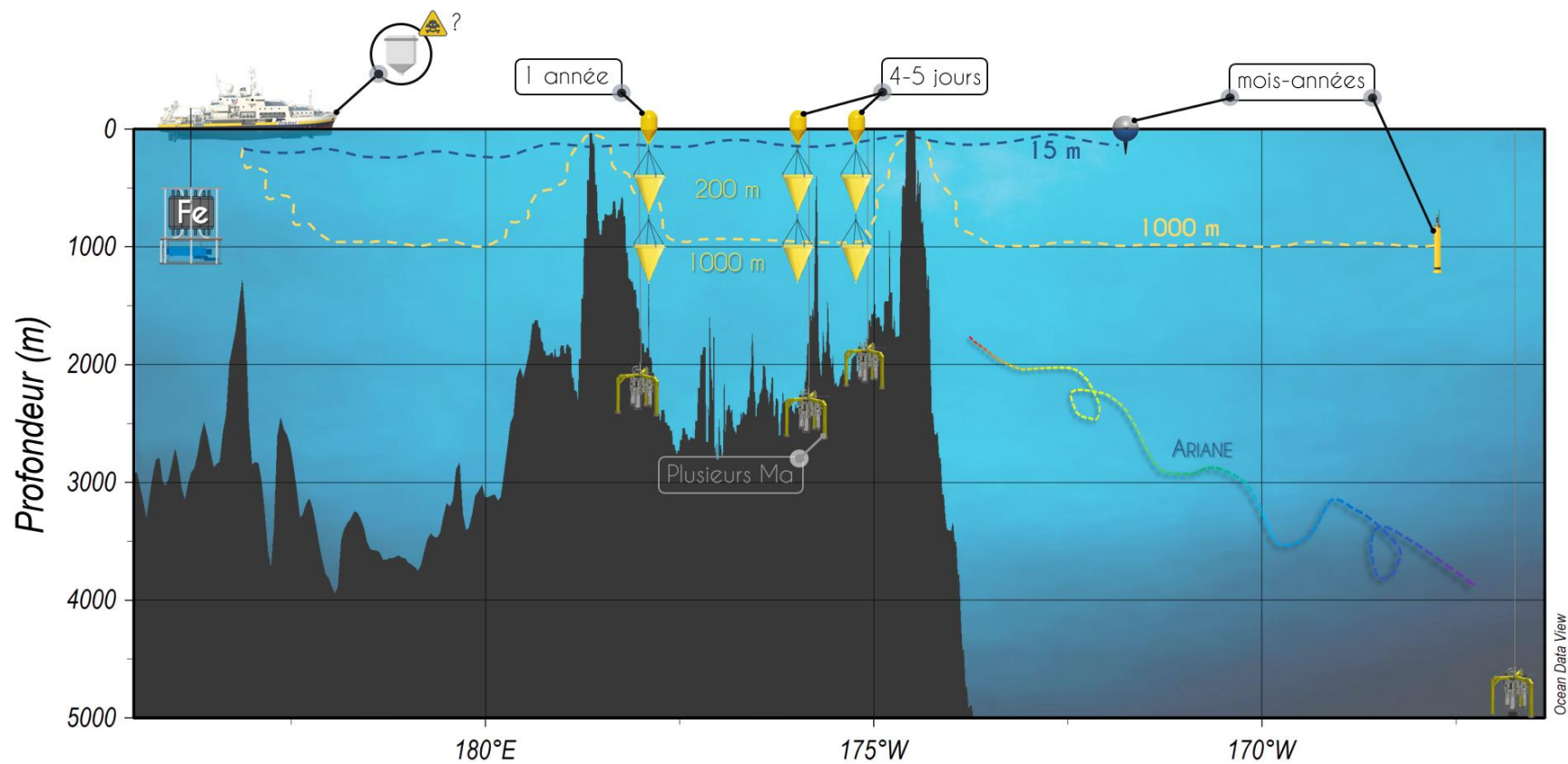


Figure I-15. Schéma conceptuel illustrant les objectifs du présent travail de thèse.



**Figure I-16.** Schéma conceptuel illustrant la diversité des équipements océanographiques utilisés au cours de ce travail de thèse, incluant des outils biogéochimiques (lancers CTD, pièges à sédiments, carottier du fond océanique), physiques (bouées SVP, flotteurs ARGO, logiciel de dispersion lagrangienne ARIANE) et expérimentaux (minicosmes). L'ensemble a permis d'étudier la biogéochimie de la région sur de larges échelles spatio-temporelles. *Abréviation* : "Ma" pour millions d'années.





## Chapitre II. Matériels et méthodes

L'ATALANTE durant la campagne TONGA (Hubert Bataille)



*“Dans quelques décennies, nous ne serons plus, mais nos atomes existeront toujours, poursuivant ailleurs l’élaboration du monde.”*

**Hubert Reeves**



# Introduction

---

Ce chapitre de méthodologie regroupe l'ensemble des techniques et protocoles utilisés dans le cadre de ce travail de thèse. Il est organisé en trois grandes parties :

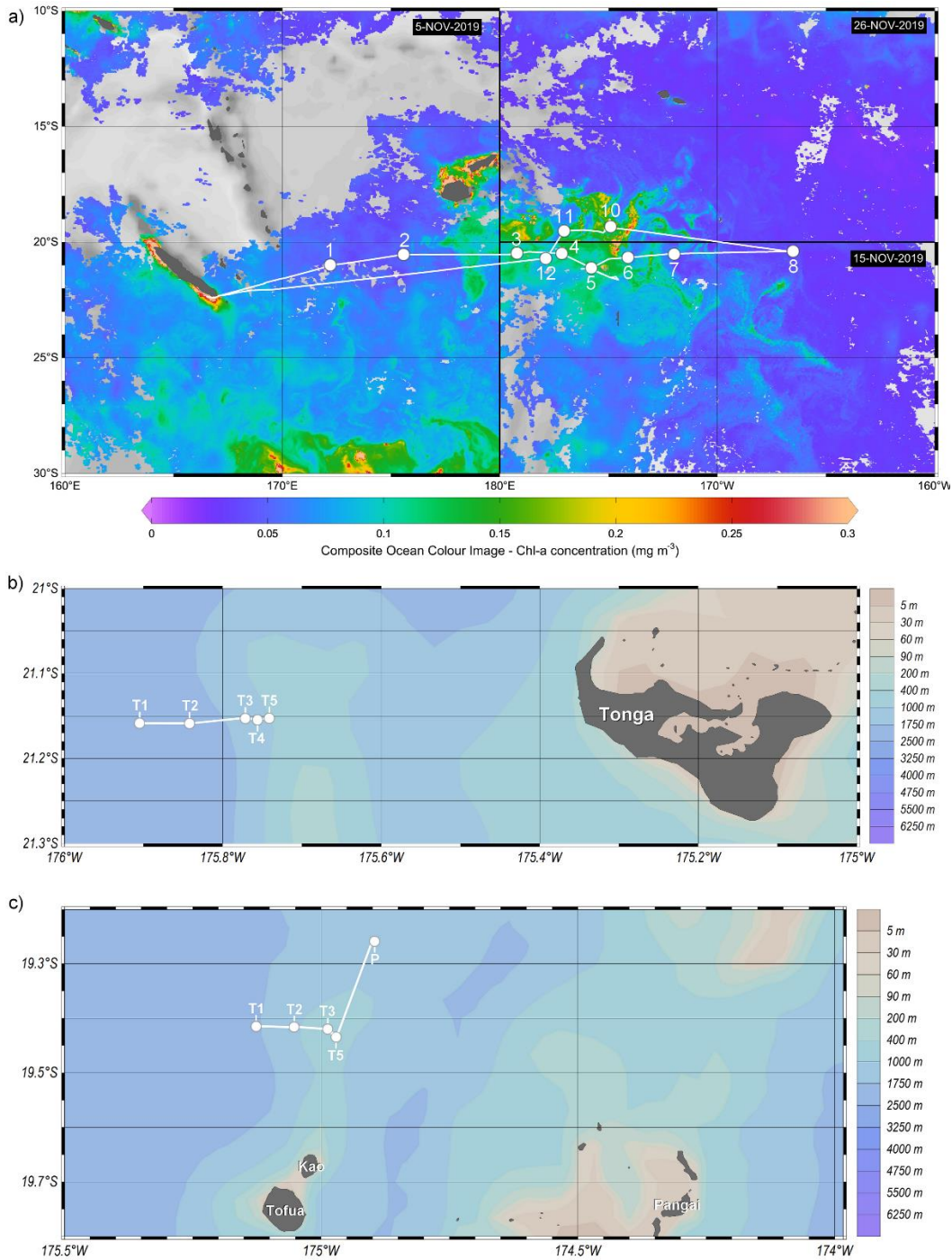
- Un résumé concis de la stratégie employée durant la campagne océanographique TONGA, dans le contexte du présent manuscrit.
- Une première partie liée au dosage du fer dissous dans l'eau de mer allant du prélèvement des échantillons en conditions ultra-propres à bord à leur mesure en laboratoire. Cette méthodologie a été appliquée tout au long de la thèse et concerne les prélèvements effectués lors du transect de la campagne océanographique TONGA mais également lors des expériences de mélange en minicosmes. Y seront également abordées les améliorations méthodologiques réalisées sur ces dosages lors du travail de thèse ainsi que la validation de la méthode. Cette partie réfère aux **Chapitres III** et **IV**.
- Une seconde partie liée aux méthodologies employées pour les expériences de mélange avec les fluides hydrothermaux au sein des minicosmes. Y sera détaillé le design expérimental mis en place pour la réalisation des deux expériences effectuées lors de la campagne océanographique TONGA ainsi que les différentes méthodes analytiques utilisées pour la caractérisation des échantillons prélevés. Cette partie réfère au **Chapitre IV**.
- Une troisième et dernière partie liée au prélèvement et au dosage des échantillons de particules en suspension et des carottes sédimentaires. Elle réfère au **Chapitre V**.



# 1. La campagne océanographique TONGA

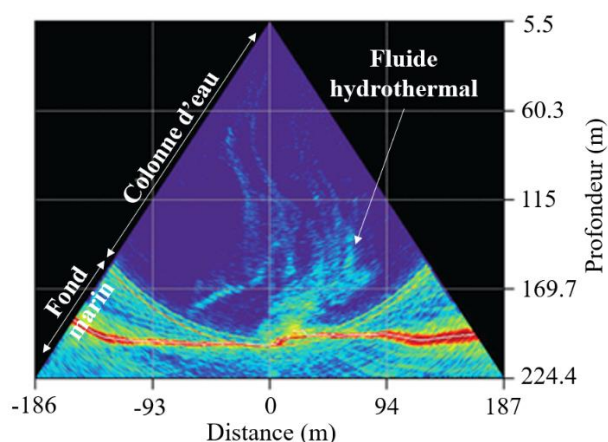
---

Durant la campagne océanographique TONGA (GEOTRACES GPpr14 ; [Guieu & Bonnet, 2019](#)), sur laquelle j'ai embarqué, une large zone de l'Océan Pacifique Sud-Ouest a minutieusement été étudié. Le N/O L'ATALANTE a ainsi navigué du 31 octobre au 5 décembre 2019 (35 jours) le long d'un transect de 6100 km s'étendant de la Nouvelle-Calédonie (Nouméa) jusqu'à la frontière ouest de la gyre Pacifique Sud (**Figure II-1a**). Ce transect a permis de caractériser les deux zones biogéochimiques de la région, séparées par l'Arc des Tonga : la zone à l'ouest de l'arc comprenant les eaux mélanésiennes ainsi que le Bassin de Lau et la gyre Pacifique Sud, située à l'est de l'arc (**Figure I-1**).



**Figure II-1.** (a) Transect de la campagne océanographique TONGA parcourant différentes régions océaniques : les eaux Mélanésiennes incluant les stations de courte durée (SD) 1, 2 et 3 ; le Bassin de Lau incluant les stations SD 4, 11 et 12 et la gyre Pacifique Sud incluant les stations SD 6, 7 et 8. Sur la carte sont superposées les concentrations de chlorophylle-*a* en surface ( $\text{mg m}^{-3}$ ) observées sur trois périodes correspondant à la date moyenne d’occupation des différentes stations : 5 novembre 2019 pour la partie ouest du transect, 15 novembre pour la partie sud-est et 29 novembre pour la partie nord-est. (b, c) Cartes bathymétriques illustrant les courts transects effectués aux stations de longue durée (LD) 5 et 10. “T5” est la sous-station située au-dessus de la source hydrothermale identifiée. “P” fait référence à la sous-station Proxnov étudiée au sein de la station LD 10 suite à la récente éruption du volcan Late’iki ( $19.18^\circ\text{S}$ ,  $174.87^\circ\text{W}$ ).

Durant la campagne, neuf stations de courte durée (SD 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 11 et 12) ont été échantillonnées pour la caractérisation de paramètres biogéochimiques classiques à l'aide d'une rosette de bouteilles munie de capteurs CTD (*conductivity, temperature, depth*). Deux stations de longue durée (LD 5 et 10) ont été dédiées à l'étude de l'impact de fluides hydrothermaux issus de deux sources hydrothermales peu profondes, le long d'un transect d'une quinzaine de kilomètres incluant cinq sous-stations allant de "T5" à "T1" (**Figure II-1b, c**). Ces sources hydrothermales ont été détectées à partir d'anomalies acoustiques sur de petites structures semblables à des caldeiras en utilisant un sondeur multifaisceau monté sur la coque du navire (**Figure II-2**). Ce sondeur, monté sur la coque du N/O L'ATALANTE, fonctionnait à une fréquence de 70-100 kHz pour les profondeurs inférieures à 1000 m. Les deux sous-stations "T5" ont été positionnées au niveau des anomalies acoustiques les plus fortes, aux abords de caldeiras identifiées à 200 m pour la station LD 5 et 300 m pour la station LD 10. Les sous-stations "T1" ont été positionnées à l'ouest de "T5", en accord avec la direction du courant principal, dès que la profondeur du fond océanique était à environ 2000 m pour le déploiement d'une ligne d'amarrage dérivante. Entre "T1" et "T5" a été étudié l'impact longitudinal des fluides hydrothermaux libérés par la source située à "T5". Un mois avant la campagne TONGA, le volcan sous-marin Late'iki (19.18 °S, 174.87 °W), est entré en éruption formant alors une île volcanique (New Late'iki) qui s'est érodée en seulement deux mois (Plank et al., 2020). À la suite de cet événement, une sous-station supplémentaire, située à une quinzaine de kilomètres de New Late'iki, a été étudiée au sein de la station LD 10 et prénommée "Proxnov" (**Figure II-1c**).



**Figure II-2.** Anomalies acoustiques observées à la station LD 5-T5 à l'aide du sondeur multifaisceau EM-710. On peut y apercevoir les émissions de gaz et de fluides hydrothermaux provenant du plancher océanique et atteignant la couche photique (< 150 m). Sur l'axe des abscisses est indiquée la distance au N/O L'ATALANTE et sur l'axe des ordonnées la profondeur de la colonne d'eau.

Durant la campagne et dans le cadre de ce travail de thèse, un total de 398 échantillons de fer dissous a été collecté à l'ensemble des stations SD et LD permettant l'étude de la distribution de cet élément dans une large zone de l'Océan Pacifique Sud-Ouest (**Chapitre III**). Deux expériences en minicosmes, où ont été mélangés eau de surface et fluide hydrothermal, ont été réalisées aux stations LD 5 et LD 10, afin de caractériser l'impact de tels apports sur les communautés planctoniques naturellement présentes dans la région (**Chapitre IV**). À proximité de l'Arc des Tonga, aux sous-stations "T1" des sites LD, une ligne d'amarrage dérivante équipée de deux pièges à particules a été déployée durant quelques jours. Plus à l'ouest, le long de la dorsale de Lau, en station SD 12, une ligne d'amarrage fixe équipée de deux pièges a été déployée durant une année entière. Combinées avec les carottes sédimentaires collectées aux sites de déploiement des pièges, les échantillons collectés ont permis de caractériser l'impact de l'hydrothermalisme à la fois en termes de concentrations en métaux traces mais également d'impact sur la biologie sur de grandes échelles spatiales et temporelles (**Chapitre V**). Les instrumentations et les protocoles de mesure seront détaillés dans les prochaines sections du présent chapitre.

## 2. Analyse du fer dissous dans l'eau de mer

---

### 2.1. Prélèvements des échantillons de fer dissous dans l'eau de mer

#### 2.1.1. Prérequis nécessaires à l'analyse des métaux traces

Le fer est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre (environ 6,7 wt.% ; Rudnick & Gao, 2003) mais est présent en des concentrations sub-nanomolaires dans l'eau de mer ( $< 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> ; Johnson et al., 1997). Précaution et rigueur doivent ainsi être appliquées à chaque étape de la manipulation des échantillons, notamment durant leur prélèvement, leur filtration, leur acidification et leur stockage, afin d'éviter toute contamination possible. Ces manipulations dites "ultra-propres" ont été pour la première fois décrites par Bruland et al. (1979) et nécessitent d'être réalisées dans une salle blanche pour le travail réalisé à terre ou dans un container aménagé en salle blanche pour les campagnes océanographiques.

L'ensemble du flaconnage utilisé pour les travaux sur les métaux traces, dont le fer, doit être lavé selon une procédure méticuleuse. Les flacons sont, en premier lieu, immergés dans un bain de surfactant à 2 % (v/v ; Decon®) pendant une semaine avant d'être rincés trois fois à l'eau MilliQ (résistivité  $> 18,5$  Mohm cm<sup>-1</sup>). Les récipients sont ensuite immergés au sein d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl ; 10 % v/v) Suprapur (Supelco® :  $< 11,2$  pmol Fe L<sup>-1</sup>) pendant un mois, puis de nouveau rincés trois fois à l'eau MilliQ. Enfin, les flacons ont été remplis au tiers avec une solution de HCl (1 % v/v) et stockés à l'intérieur de deux sacs en plastique jusqu'à leur utilisation.

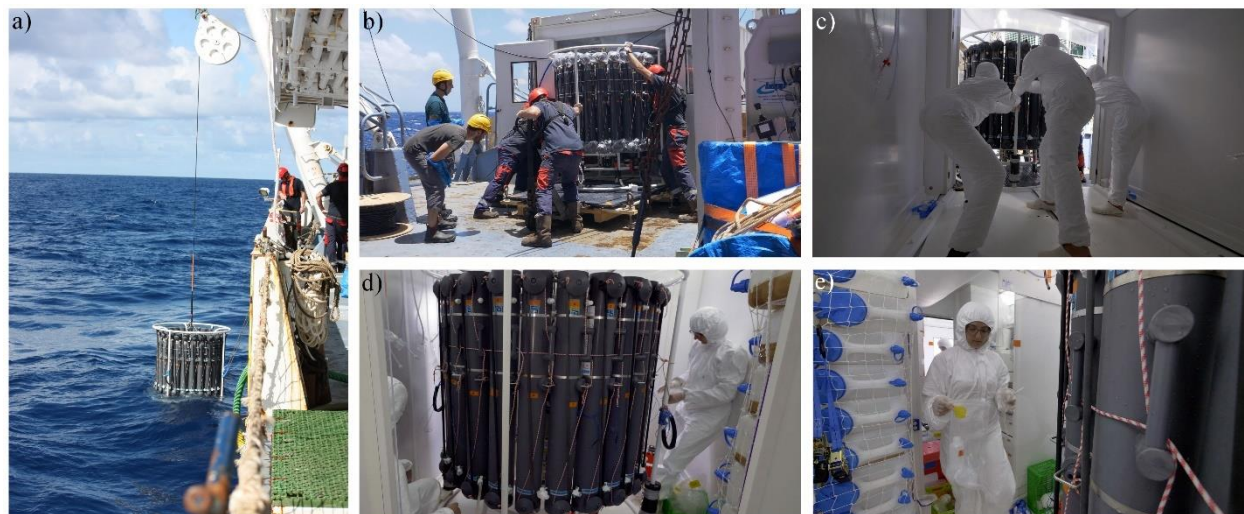
#### 2.1.2. Du prélèvement des échantillons à leur stockage

Durant la campagne océanographique TONGA, les échantillons d'eau de mer ont été collectés à l'intérieur de bouteilles GO-FLO. Ces bouteilles, revêtues d'une couche interne en Teflon et préalablement rincées avec de l'acide très dilué, ont été montées sur une Rosette "Trace-Metal clean" (TMR, General Oceanics Inc., Model 1018 Intelligent Rosette). La rosette était attachée sur une ligne de Kevlar de 6 mm reliée à treuil propre dédié et conçu sur mesure. L'ensemble des bouteilles a été mis à l'eau en position fermée pour éviter toute contamination.



Immédiatement après récupération, la rosette a été transférée dans un container propre pour l'échantillonnage (**Figure II-3**).

Au sein du container propre, les échantillons d'eau de mer ont été filtrés en ligne sur 0,45  $\mu\text{m}$  en utilisant un filtre en polyéther sulfone (Supor®). La filtration a été rendue possible par une pressurisation des bouteilles au  $\text{N}_2$  filtré à 0,2  $\mu\text{m}$  (Air Liquide). L'eau de mer filtrée a été récupérée dans des flacons de 60 mL en polyéthylène de faible densité (LDPE) préalablement traités selon les conditions énoncées dans la **section 2.1.1**. Avant chaque prélèvement, le flacon utilisé a été rincé trois fois avec l'eau de mer échantillonnée. Les échantillons ont ensuite été acidifiés à pH 1,7 dans les 24 h suivant le prélèvement avec une solution de HCl Ultrapur Supelco® ( $< 1,1 \text{ pmol Fe L}^{-1}$  ; 0,2 % v/v) puis stockés dans deux sacs en plastique étanches jusqu'à analyse. Il est à noter que cette phase d'acidification est cruciale puisqu'elle permet d'éviter l'adsorption du fer sur les bords du flacon et de dissocier les espèces ferriques complexées aux molécules organiques et/ou aux colloïdes (Cutter et al., 2017).

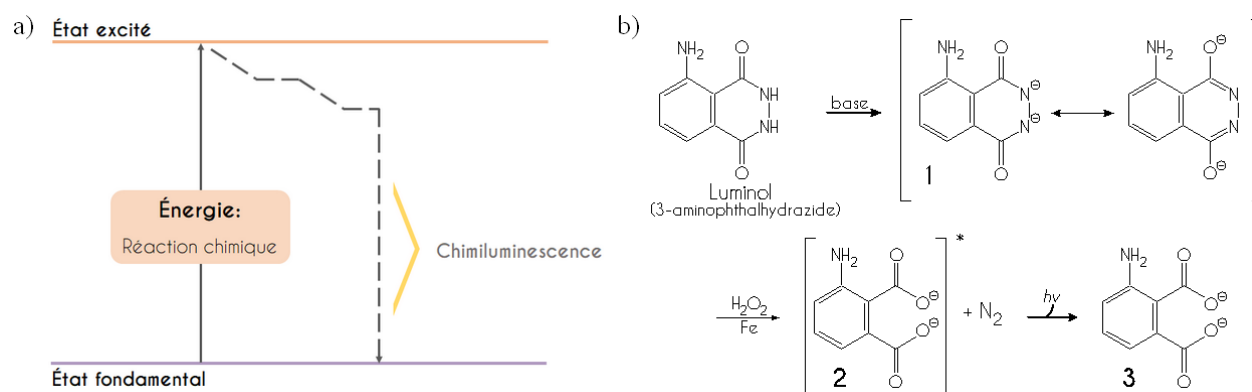


**Figure II-3.** Photographies de la Rosette Trace Metal clean (TMR) prises à bord du N/O L'ATALANTE lors de la campagne océanographique TONGA. Ces illustrations présentent (a) la mise à l'eau de la rosette TMR ; (b, c) le transfert de la rosette dans le container propre où l'échantillonnage sera directement effectué et (d, e) la préparation pour l'échantillonnage des métaux traces. *Crédit photos* : Hubert Bataille (IRD), à l'exception de la photographie (a).

## 2.2. Méthode de dosage du fer dissous dans l'eau de mer

La méthode choisie pour déterminer la concentration en fer dissous dans l'eau de mer est l'analyse par injection en flux et détection par chimiluminescence (FIA-CL) initialement décrite par [Obata et al. \(1993\)](#). La luminescence est un phénomène au cours duquel certaines molécules amenées à un état excité reviennent à leur état fondamental en restaurant une partie de l'énergie sous forme de lumière. Lorsque l'énergie permettant aux molécules d'atteindre leur état excité provient d'une réaction chimique, on parle alors de phénomène de chimiluminescence (**Figure II-4a**).

Le dosage du fer dissous par cette méthode est réalisé dans un circuit clos n'impliquant aucune manipulation externe dans le but de minimiser les risques de contamination. Tous les tubes utilisés au sein du système analytique sont en Teflon™ à l'exception des tubes Tygon® utilisés pour la pompe péristaltique, toutefois rincés au HCl avant toute utilisation. L'échantillon a été pompé en utilisant un tube Tygon® bleu-jaune (VWR™) à deux cavaliers (diamètre interne : 1,52 mm ; diamètre externe : 3,22 mm) à un débit de 2 mL min<sup>-1</sup> alors que les réactifs ont été pompés en utilisant des tubes Tygon® blanc-blanc (VWR™) à deux cavaliers (diamètre interne : 1,02 mm ; diamètre externe : 2,72 mm) à un débit de 1 mL min<sup>-1</sup>.



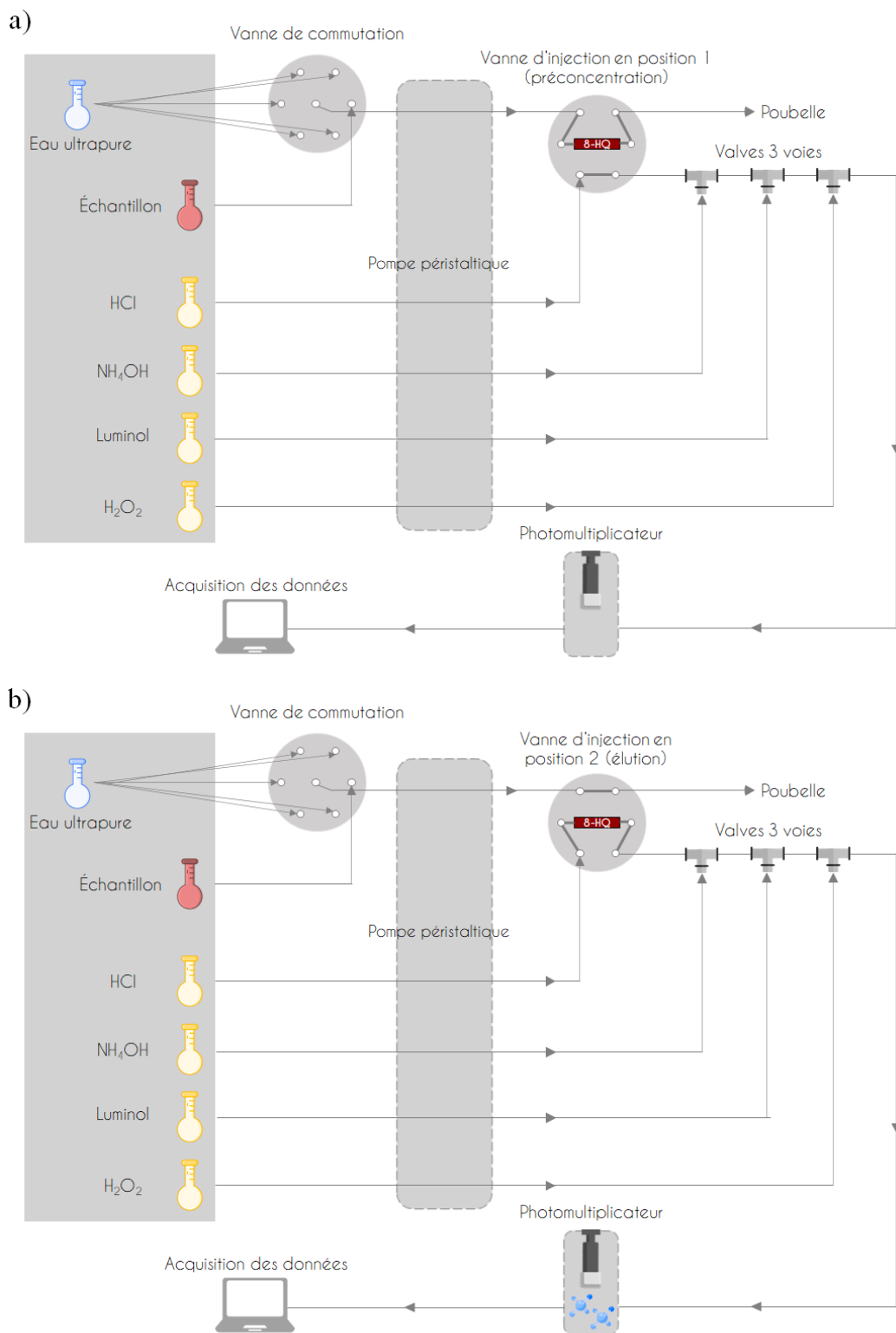
**Figure II-4.** Schémas du (a) phénomène de chimiluminescence et de (b) la réaction de chimiluminescence produite par l'oxydation du luminol, catalysée en présence de fer. En (a) est illustrée la chimiluminescence, phénomène où la matière émet de la lumière à une longueur d'onde spécifique à partir d'un état excité après avoir absorbé l'énergie externe d'une réaction chimique. En (b) sont illustrées les réactions chimiques menant à l'émission de lumière par le luminol. Ainsi, le luminol est transformé en milieu basique en dianion (1). En présence de fer, il est ensuite oxydé par le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en ion dicarboxylate (2). Cette dernière molécule étant dans un état excité (\*), elle perd son "énergie excédentaire" par émission d'un photon (hν), revenant ainsi à son état fondamental (3).

### 2.2.1. Principe de la méthode analytique

La méthode de détection du fer dissous repose sur une phase de préconcentration de l'échantillon d'eau de mer sur une résine chélatante, la 8-hydroxyquinéoline (8-HQ), qui permet de doser les échantillons très peu concentrés. Cette étape permet également de se débarrasser des sels majeurs contenus dans l'eau de mer et donc d'éliminer les effets de matrice associés à leur présence.

La 8-HQ chélate sélectivement le fer à pH 5 (Bowie et al., 1998 ; Measures et al., 1995). Comme le pH des échantillons a été abaissé à 1,7 pour assurer leur conservation, il est nécessaire de l'ajuster à 5 quelques minutes avant l'analyse. Pour ce faire, environ 150  $\mu\text{L}$  d'ammoniaque concentré de qualité Ultrapur (20-22 % ; Ultrex II, J.T. Baker<sup>TM</sup> :  $< 0,02 \text{ pmol Fe L}^{-1}$ ) et 60  $\mu\text{L}$  de tampon d'acétate d'ammonium purifié ont été ajoutés aux échantillons de 60 mL. Après cette étape, le pH a été vérifié avant l'analyse des échantillons à l'aide de bandelettes pH (MColorpHast<sup>TM</sup> 0-6 ; Merck) et réajusté si nécessaire. Environ 4 mL d'échantillon ont ensuite été préconcentrés sur la résine 8-HQ pendant 120 secondes (phase de préconcentration). Le passage d'une solution diluée de HCl (0,4 M) au sein de la résine permet l'élution du fer chélaté (phase d'élution). L'éluant ainsi récupéré est successivement mélangé à du luminol ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$  ; Merck), de l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) et du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). La réaction de dégradation oxydative du luminol par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est catalysée par le fer dans un environnement alcalin (**Figure II-4b**). Cette réaction étant luminescente, un photomultiplicateur détecte les photons émis à la fin du circuit et transmet un signal proportionnel à la quantité de photons présente, et donc à la quantité de fer catalyseur présent en solution. L'appareillage de la méthode de dosage est illustré en **Figure II-5**.





**Figure II-5.** Schéma de l'appareillage du système de dosage par analyse en flux continu et détection par chimiluminescence (FIA-CL). Selon la position dans laquelle se trouve la vanne d'injection, le système se décompose en deux phases : **(a)** la phase de préconcentration de l'échantillon et **(b)** la phase d'élution de l'échantillon. Les flèches représentent le sens de circulation de l'échantillon et des réactifs.

## 2.2.2. Déroulement des analyses

Les analyses de fer dissous ont été réalisées quotidiennement en suivant les étapes successives décrites ci-après.

### 2.2.2.1. *Préparation des réactifs*

Cette méthode de dosage requiert l'utilisation de quatre réactifs distincts : le HCl (0,4 M), le NH<sub>4</sub>OH (1 M), le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 M) et le luminol (0,7 M). La solution de HCl a été préparée à partir de 39,6 mL de HCl Suprapur (30 % ; grade Supelco® : < 1,1 pmol Fe L<sup>-1</sup>) pour 1 L de solution (complétée à l'eau MilliQ). Cette solution servira à éluer le fer chélaté dans la résine de 8-HQ. La solution de NH<sub>4</sub>OH a été réalisée à partir de 74,8 mL de NH<sub>4</sub>OH Suprapur (25 % ; < 4,5 pmol Fe L<sup>-1</sup>) pour 1 L de solution. Elle sert à tamponner le mélange de réactifs lors de la phase d'élution. La solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été réalisée à partir de 72 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Suprapur (30 % ; < 2,2 pmol Fe L<sup>-1</sup>) pour 1 L de solution. Elle permet l'oxydation du luminol lors de la phase d'élution. La solution de luminol a été réalisée par dissolution d'environ 0,13 g de poudre de luminol, 0,53 g de carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et 60 µL de triéthylamine (TETA) dans 1 L d'eau MilliQ. Le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a permis d'ajuster le pH de la solution à 10 en plus d'aider à la dissolution difficile du luminol alors que le TETA a permis d'améliorer la réaction de chimiluminescence en promouvant la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Wang, 1955). Comme le luminol est un produit ne pouvant être trouvé en qualité Suprapur, cette dernière solution doit être purifiée deux fois sur une résine 8-HQ parallèle au circuit avant d'être utilisée pour l'analyse. Chacun des réactifs doit être préparé le jour même, les solutions devant être les plus fraîches et les plus propres possible. Une exception reste celle de la solution de luminol dont la purification nécessite une préparation préalable, le jour précédant l'analyse.

La solution ferrique utilisée pour la gamme étalon a été réalisée à l'aide de fioles jaugées suivant deux étapes successives : (1) en premier lieu, une première solution-fille à 100 µmol L<sup>-1</sup> de fer, nommée F1, a été réalisée en ajoutant 560 µL d'une solution-mère de fer à 1 g L<sup>-1</sup> (Certipur™, Merck) dans 100 mL d'eau MilliQ ; (2) une seconde solution-fille à 100 nmol L<sup>-1</sup> de fer, nommée F2, a été réalisée en ajoutant 100 µL de solution F1 et 100 µL de HCl Ultrapur (30 % ; < 11,2 pmol Fe L<sup>-1</sup>) dans 100 mL d'eau MilliQ. Il est à noter que la solution F1 peut se conserver une semaine alors que la solution F2 doit être renouvelée à chaque jour analytique.

#### 2.2.2.2. *Stabilisation de la ligne de base*

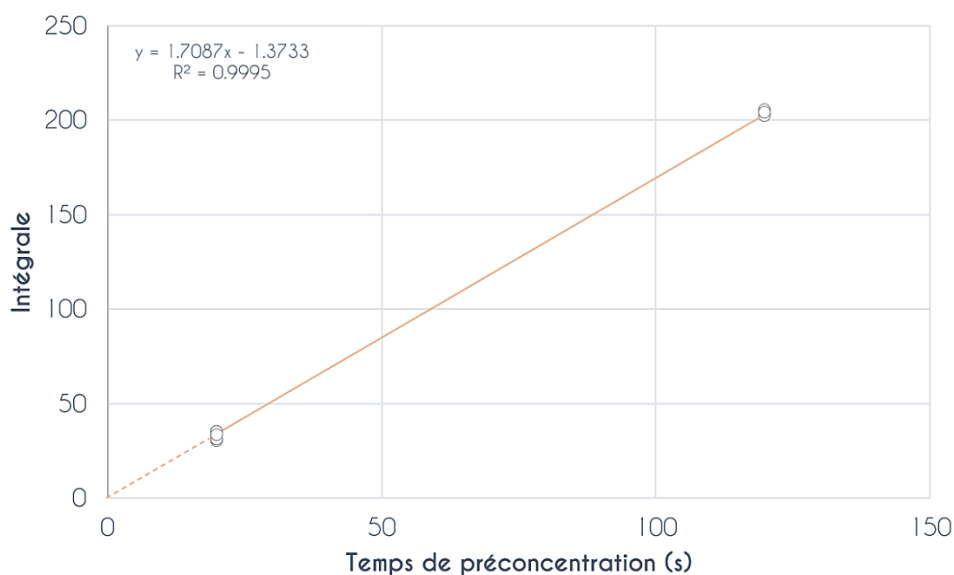
Une fois les solutions analytiques prêtes, le circuit est démarré uniquement en présence des réactifs et d'eau MilliQ afin de s'assurer de la stabilité du système. La stabilisation de la ligne de base du photomultiplicateur est une étape cruciale de la journée d'analyse. Si la ligne de base n'est pas stabilisée avant mesure des blancs et passage de la gamme étalon, l'ensemble des mesures suivies seront erronées. De même, la ligne de base ne doit pas être trop élevée afin de ne pas diluer les signaux de fer mesurés en aval. Une ligne de base acceptable est généralement atteinte entre 30 000 et 100 000 coups  $s^{-1}$ . La ligne de base relativement forte de ce système correspond au passage des différents réactifs (luminol,  $H_2O_2$ ,  $NH_4OH$  et  $HCl$ ) devant le photomultiplicateur. Cet effet s'explique par les faibles réactions produites en continu par les résidus catalytiques (e.g., cobalt, fer, cuivre, ...) contenus à l'état de traces au sein des réactifs. Par ailleurs, la mise en place d'un nouveau protocole de dilution et de purification du luminol a permis d'abaisser la ligne de base du système de près de 170 000 coups  $s^{-1}$  durant ce travail de thèse (voir **Section 2.3.1**).

#### 2.2.2.3. *Détermination du blanc analytique total*

Afin de pouvoir déterminer avec précision le contenu en fer d'un échantillon, il est essentiel de déterminer la contribution exacte du blanc analytique sur les mesures. Le blanc analytique total est déterminé en utilisant une solution étalon dite "zéro" correspondant à la valeur d'intégrale de la solution d'eau de mer de faible concentration en fer (généralement située entre 0,3 et 0,5  $nmol L^{-1}$  de fer) utilisée pour réaliser la droite de calibration sans ajout de solution F2. Le blanc analytique total est décomposé en deux fractions :

- (1) Le blanc dit "machine" qui correspond au passage de la vanne de commutation de la position de préconcentration à la position d'élution. Ce passage provoque une surpression et une accélération du flux des réactifs pouvant alors entraîner une faible, mais non négligeable, déformation du signal ;
- (2) Le blanc dit "réactif" qui correspond à la fraction ferrique contenue dans les réactifs ajoutés aux standards de gamme et aux échantillons pour ajuster leur pH à 5 (i.e., acétate d'ammonium,  $HCl$  et  $NH_4OH$ ).

Afin d'obtenir la contribution du blanc machine au blanc analytique total, il est nécessaire d'obtenir la valeur d'intégrale théorique pour laquelle le temps de préconcentration est égal à zéro, c'est-à-dire, son ordonnée à l'origine. Il est possible d'estimer cette valeur en caractérisant le blanc sur deux temps de préconcentration différents (ici, 20 puis 120 secondes) puis en extrapolant les valeurs obtenues à un temps de préconcentration de valeur 0. Pour ce faire, un standard d'eau de mer zéro, pour lesquels tous les réactifs ont été ajoutés (tampon d'acétate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{HCl}$ ), a été préconcentré pendant 20 secondes. Cette opération est répétée jusqu'à l'obtention de cinq valeurs donnant une suite constante d'intégrales. En général, dix mesures sont réalisées au minimum pour s'assurer de la stabilité du système. Le même standard est ensuite préconcentré durant 120 secondes jusqu'à l'obtention d'une séquence de trois valeurs d'intégrale constantes. Cinq mesures sont généralement réalisées. Le tracé de la droite passant par les intégrales mesurées pour ces deux temps de préconcentration va permettre l'obtention de l'ordonnée à l'origine. Ce point d'intersection correspond à la contribution du blanc machine au blanc analytique total (**Figure II-6**). Celui-ci est souvent négatif et est donc ramené à zéro.



**Figure II-6.** Détermination du blanc machine par extrapolation des valeurs mesurées à un temps de préconcentration égal à zéro (exemple d'une journée d'analyse). En abscisse se trouve le temps de préconcentration des blancs et en ordonnée se trouvent les valeurs d'intégrale. En trait plein est dessinée la droite passant par les deux blancs mesurés aux temps de préconcentration de 20 et 120 secondes (5 et 3 répliques successifs, respectivement). En trait pointillé est tracée l'extrapolation de la droite en vue d'obtenir la valeur du blanc machine. L'équation de la droite ainsi que son coefficient de détermination ( $R^2$ ) sont également présentés.

Pour déterminer la contribution du blanc réactif au blanc analytique total, une addition du double voire du triple de la quantité de réactifs habituellement ajoutée à l'étalon zéro est réalisée. Il est à noter que l'ensemble des réactifs utilisés pour le rehaussement du pH des échantillons sont des produits Ultrapurs, à l'exception du tampon d'acétate d'ammonium qui est, par conséquent, purifié quatre fois sur une résine 8-HQ parallèle au circuit avant utilisation. Le blanc réactif est généralement atteint à une concentration en fer comprise entre 22 et 80 pmol L<sup>-1</sup>. Si le blanc réactif est trop élevé, cela peut signifier une contamination des aliquots de réactifs qui doivent ainsi être remplacés.

Une fois mesurés, les blancs machine et réactif sont additionnés pour obtenir le blanc analytique total. Cette valeur sera ensuite soustraite à chacune des valeurs d'intégrale obtenues pour les mesures des standards et des échantillons. Les blancs analytiques sont estimés chaque jour d'analyse.

Les blancs analytiques totaux obtenus dans le cadre des analyses effectuées pour ce travail de thèse ont été en moyenne de 21,6 ± 22 pmol Fe L<sup>-1</sup> (moyenne ± écart-type ; n = 17) pour des valeurs de blancs comprises entre 0 et 84 pmol Fe L<sup>-1</sup>.

#### 2.2.2.4. *Quantification des limites de détection*

La limite de détection d'un dosage est la plus petite concentration d'un composé pouvant être décelée par la méthode sous des conditions analytiques définies, pour un degré de fiabilité déterminé et dont le signal est statistiquement différent de celui produit par un blanc soumis aux mêmes conditions (Armbruster & Pry, 2008 ; MacDougall et al., 1980). La limite de détection du dosage par FIA-CL a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{Limite de détection} = 3 * \sigma_{20} / p \quad (1)$$

avec  $\sigma_{20}$ , l'écart-type des mesures répétées du blanc machine soumis à une préconcentration de 20 secondes et  $p$ , la pente de la droite de calibration. Tout comme le blanc analytique total, les limites de détection ont été déterminées chaque jour d'analyse.

Au cours des analyses réalisées dans le cadre de ce travail de thèse, la limite de détection moyenne a été estimée à 15,6 ± 6,7 pmol Fe L<sup>-1</sup> (moyenne ± écart-type ; n = 17) pour des valeurs quotidiennes comprises entre 5,3 et 24,6 pmol Fe L<sup>-1</sup>.

### 2.2.2.5. Calibration de l'appareillage

Après passage des blancs, les solutions de calibration sont à leur tour analysées pour réaliser la gamme étalon nécessaire au dosage des échantillons. Ces solutions étalons ont été réalisées en ajoutant des volumes déterminés de solution F2 (100 nmol L<sup>-1</sup> de fer) à différents échantillons d'eau de mer (60 mL) de faible teneur en fer.

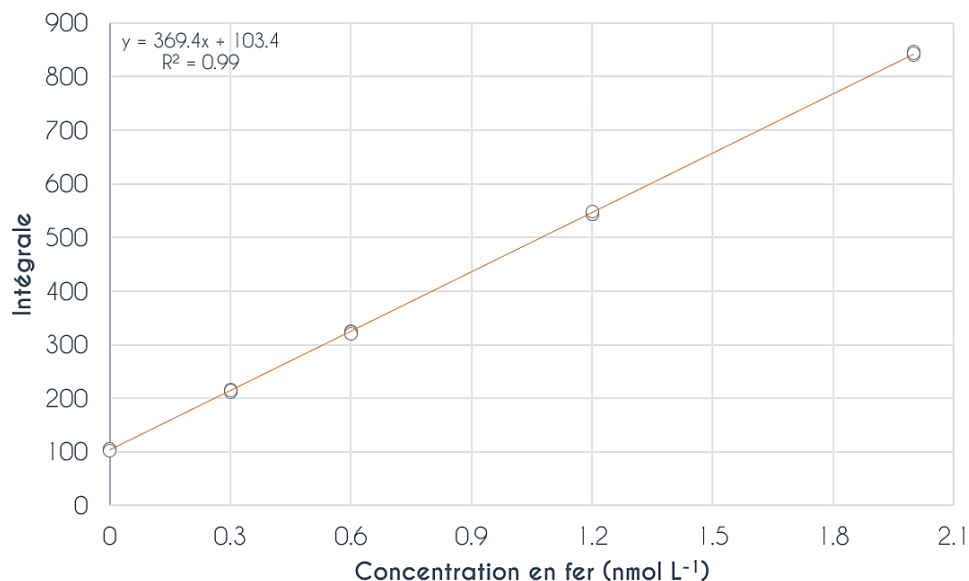


Figure II-7. Graphique illustrant l'exemple d'une droite de calibration réalisée avant la mesure des échantillons de fer.

Les droites de calibration (**Figure II-7**) sont réalisées chaque jour d'analyse, à partir de cinq points de gamme allant de 0 à 2 nmol L<sup>-1</sup> pour la plupart des échantillons (**Tableau II-1**). Toutefois, étant donné la large gamme de fer mesurée (de quelques pmol L<sup>-1</sup> à des dizaines de nmol L<sup>-1</sup>), les courbes de calibration ont été adaptées pour mesurer certains échantillons riches en fer. Ces échantillons ont pu être dilués jusqu'au <sup>1</sup>/<sub>20</sub><sup>ème</sup> selon leur concentration dans un standard interne d'eau de mer pauvre en fer ( $D_{Fe} = 0,38 \pm 0,03$  nmol L<sup>-1</sup>,  $n = 26$ ). La concentration finale des échantillons dilués n'a pas excédé 5 nmol L<sup>-1</sup> et une courbe de calibration de 0-5 nmol L<sup>-1</sup> a été utilisée dans ce cas.

Tableau II-1. Gamme de concentration utilisée pour la calibration de l'appareillage ainsi que le volume de solution F2 ajouté à chacun des échantillons d'eau de mer de faible teneur en fer.

Concentration du standard de gamme (nmol L <sup>-1</sup> )	Volume de solution F2 ajouté (μL)
0	0
0,3	180
0,6	360
1,2	720
2	1200

*Note.* Il est à noter que cette gamme a été utilisée pour la plupart des échantillons, toutefois des gammes plus larges, jusqu'à 5 nmol L<sup>-1</sup>, ont pu être utilisées pour les échantillons les plus concentrés.

Les temps de préconcentration de la gamme devant nécessairement être identiques à ceux des échantillons d'eau de mer analysés postérieurement, ils ont ainsi toujours été de 120 secondes. Après passage des cinq échantillons composant la gamme, la calibration a été validée à l'aide d'un standard certifié GEOTRACES. Si la valeur mesurée du standard était proche à  $\pm 0,1$  nmol L<sup>-1</sup> de la valeur consensus, la calibration était considérée comme satisfaisante et l'analyse des échantillons était entreprise. Dans le cas contraire, une nouvelle gamme était effectuée jusqu'à obtention de valeurs de standard conformes.

#### 2.2.2.6. Dosage des échantillons

Une fois la calibration validée par le passage d'un matériel certifié GEOTRACES, s'en suit l'analyse des échantillons. Après ajustement de leur pH à 5 par ajout de NH<sub>4</sub>OH et de tampon d'acétate d'ammonium, chaque échantillon a été systématiquement mesuré en triplicat (trois runs) dans le but d'obtenir une valeur de concentration en fer moyenne ainsi que l'écart-type associé à cette valeur. Un run d'échantillon correspond à un cycle lui-même divisé en trois phases : (1) la préconcentration sur la résine chélatante durant 120 secondes, (2) l'élution du fer chélaté par passage de HCl et (3) l'acquisition des données par le photomultiplicateur (i.e., la valeur d'intégrale de l'échantillon).

La concentration en fer dissous des échantillons a été déterminée en utilisant la valeur d'intégrale obtenue pour chaque échantillon selon la formule suivante :

$$[DFe] = \left( \frac{\text{valeur d'intégrale}}{\text{pente}} \right) - \text{blanc analytique total} \quad (2)$$

Il est à noter que si l'écart-type obtenu pour un échantillon était supérieur à  $0,1 \text{ nmol L}^{-1}$  de fer, celui-ci était analysé de nouveau jusqu'à obtention d'un écart-type convenable. Une exception demeure cependant pour les échantillons très concentrés ( $> 2 \text{ nmol L}^{-1}$ ) pour lesquels des écart-types supérieurs, mais négligeables ( $\pm 5 \%$  de la valeur mesurée), étaient tolérés.



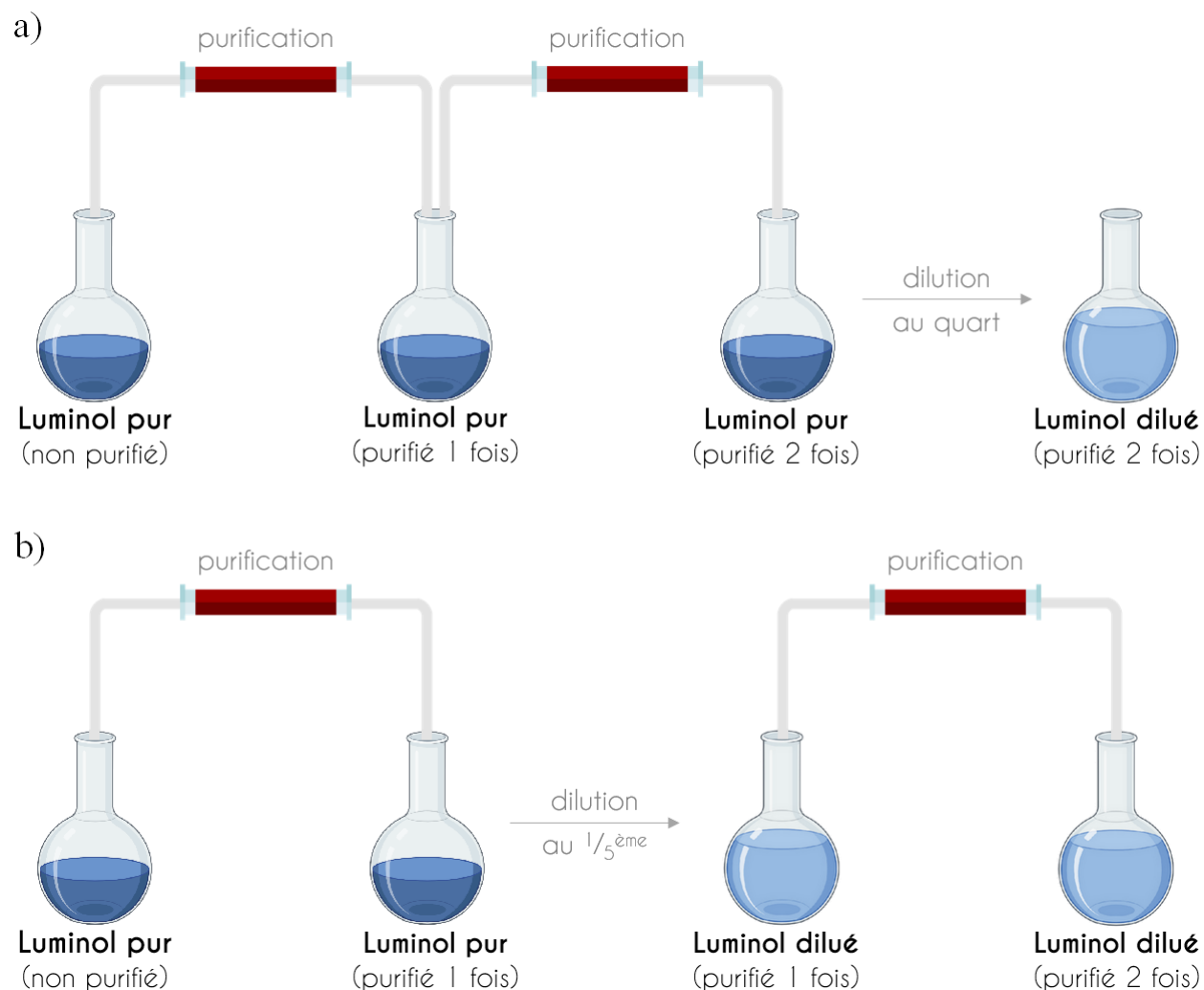
## 2.3. Améliorations apportées au système de FIA-CL pendant le travail de thèse

### 2.3.1. Stockage, purification et dilution du luminol

Au cours de ce travail de thèse, des précautions supplémentaires ont été instaurées concernant le stockage du luminol, en raison de la perte de sensibilité du système de dosage observée à la fin des journées d'analyse. Une des hypothèses soulevées pour tenter de comprendre cette baisse de rendement était la photosensibilité du luminol (Barni et al., 2007). En effet, la lumière peut altérer la solution de luminol, diminuant ainsi son efficacité. Auparavant, le flaconnage contenant le luminol n'était stocké à l'obscurité qu'en dehors des journées d'analyse et laissé à la lumière ambiante lors de leur utilisation. Ainsi, la fiole jaugée contenant la solution de luminol non purifiée, les deux flacons en Teflon™ utilisés pour les purifications du produit ainsi que le récipient contenant la solution diluée utilisée pour l'analyse en cours se retrouvaient régulièrement au contact de la lumière et pouvaient être légèrement photo-dégradés avant même leur utilisation. Pour pallier à cet obstacle, tous ces récipients ont été enveloppés dans un plastique noir opaque et étanche dans le but de limiter l'action de la lumière sur le produit chimique. L'ajout de cette simple précaution a permis de drastiquement diminuer les pertes de sensibilité préalablement observées en fin de journée d'analyse.

De même, un changement dans le protocole de préparation du luminol a permis d'améliorer la pureté de solution et ainsi de diminuer significativement la ligne de base. Le précédent protocole ainsi que le nouveau mis en place sont présentés en **Figure II-8**. Initialement, la solution mère de luminol (1 L) était divisée en quatre aliquots de 250 mL purifiés deux fois sur une résine de 8-HQ parallèle au circuit analytique. Le produit de la deuxième purification était ensuite dilué au quart avec de l'eau MilliQ avant d'être utilisé pour les analyses. Un problème sous-jacent de ce protocole était le recours à deux dilutions avec de grandes quantités d'eau MilliQ (750 mL) susceptibles de contenir des résidus catalytiques (e.g., Fe, Cu) capables d'altérer la ligne de base et donc la précision du système de dosage : la première pour la préparation de la solution mère (voir **section 2.2.2.1**) et la seconde pour la préparation de la solution fille purifiée, ensuite utilisée telle quelle pour le dosage. En conséquence, le protocole de préparation du luminol a subi quelques ajustements : la solution mère de luminol (1 L) a été divisée en cinq aliquots de 200 mL purifiés une première fois sur la résine 8-HQ parallèle au circuit analytique. Le produit de cette purification a été dilué au  $1/5^{\text{ème}}$  avec de l'eau MilliQ (800 mL) puis purifiée

sur la résine, le produit obtenu étant la solution finale de luminol purifiée ultérieurement utilisée pour les mesures. La mise en place de ce nouveau protocole de dilution et de purification du luminol a permis **(1)** d'abaisser significativement la ligne de base du système de dosage mais également **(2)** d'améliorer sensiblement la reproductibilité du dosage en réduisant l'écart-type de la mesure de chaque échantillon.



**Figure II-8.** Schéma des deux protocoles de purification du luminol utilisés pendant le travail de thèse. **(a)** Protocole initialement utilisé pour la purification du luminol où la solution mère (i.e., référé dans la figure en tant que “luminol pur”) était purifiée deux fois avant d’être diluée. **(b)** Protocole mis en place au cours du travail de thèse pour la purification du luminol où la solution mère était purifiée une fois avant d’être diluée puis purifiée à nouveau dans le but d’éliminer les résidus catalytiques susceptibles d’être présents dans l’eau MilliQ et d’augmenter la ligne de base. Il est à noter que la dilution du luminol a également été revue et est passée de  $1/4$  à  $1/5^{\text{ème}}$ .

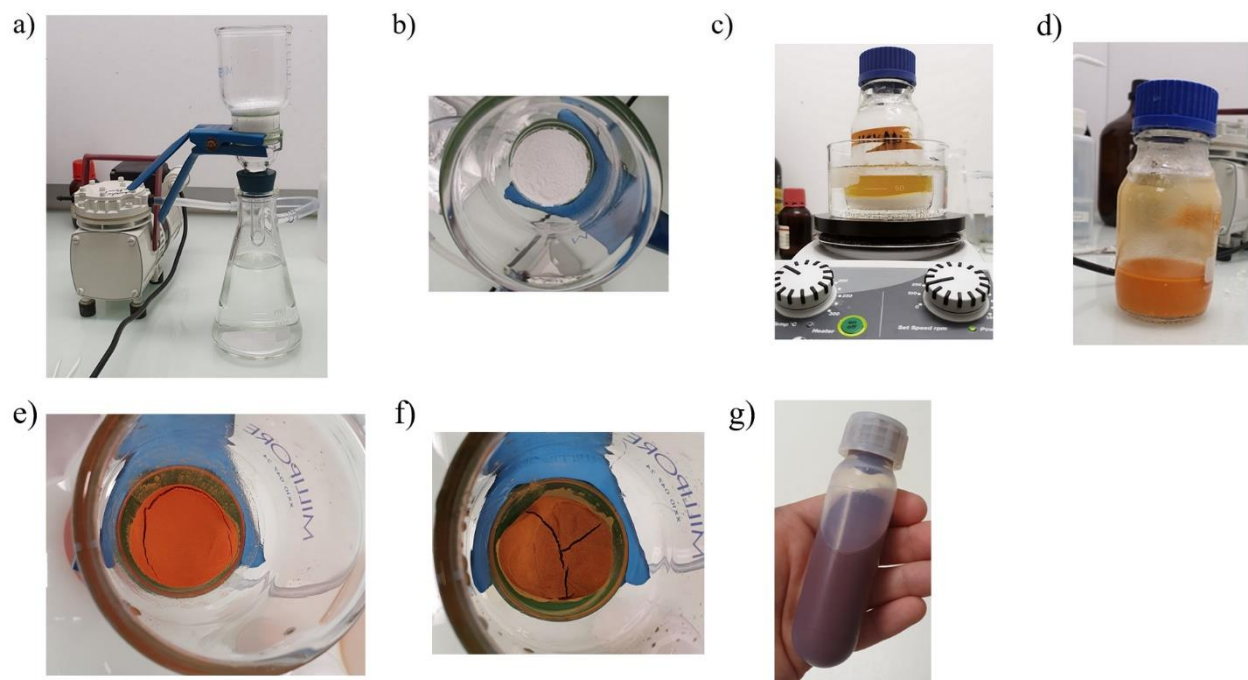
### 2.3.2. Élaboration d'une nouvelle résine chélatante

À la suite de problèmes de surpression et à la perte de résine dans l'appareillage, la colonne de 8-HQ habituellement utilisée a dû être remplacée par un vieux stock dans le but de pouvoir continuer les mesures des échantillons de fer dissous. Cependant, de sérieux problèmes de sensibilité ont été rencontrés avec cette ancienne résine, malgré les différentes tentatives de réactivation par une solution concentrée de HCl (1 N). Une nouvelle résine chélatante de 8-HQ a ainsi été réalisée selon le protocole de [Landing et al. \(1986\)](#). Il est à noter que l'ancienne résine avait été fournie par le laboratoire des sciences de L'Environnement MARin (LEMAR) et qu'un tel protocole n'avait jamais été effectué au sein de mon laboratoire d'accueil.

Ce protocole repose sur une immobilisation de la 8-HQ sur une résine de Fractogel®. Cette résine a été préférentiellement choisie pour nos mesures de fer dissous en raison de ses intéressantes propriétés telles qu'une stabilité aux pH extrêmes (essentielle pour les lavages à l'acide concentré et à l'eau régale), une capacité d'échange et de chélation dépendante du pH ainsi qu'une grande efficacité de collecte des métaux traces au sein d'une matrice saline.

#### 2.3.2.1. *Préparation du Fractogel®*

La résine Fractogel® Toyopearl TSK HW75-F (taille des pores > 100 nm, diamètre des billes de 45 µm en moyenne) utilisée pour ce protocole a été fournie par Tosoh Biosciences. Avant de réaliser la procédure d'immobilisation de la 8-HQ, le Fractogel® doit être méticuleusement préparé. Pour ce faire, 50 mL de boue de Fractogel® a été rincé trois fois avec 100 mL d'eau MilliQ dans le but d'éliminer l'azote de sodium (NaN<sub>3</sub>) présent en tant que conservateur. Le surnageant de chaque rinçage a été jeté après avoir laissé la résine sédimenter pendant 30 minutes. Le Fractogel® a ensuite été filtré sous vide sur des filtres en fibre de verre de 47 mm (Whatman® Grade GF/F ; **Figure II-9a**) et rincé avec la séquence de réactifs suivante : deux fois dans 50 mL d'hydroxyde de sodium (NaOH ; 1 M), deux fois dans 50 mL d'éthanol pur puis deux fois dans 50 mL de dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le Fractogel® a ensuite été séché à l'air libre (**Figure II-9b**) avant d'être utilisé pour l'immobilisation de la 8-HQ.



**Figure II-9.** Illustrations détaillant le protocole de préparation de la colonne de 8-HQ immobilisée sur du Fractogel®. Celles-ci présentent (a) le système de filtration complet en verre composé d'une fiole à vide de 500 mL, d'un support de filtration de 47 mm avec bouchon en caoutchouc, d'un récipient collecteur de 250 mL, d'une pince en aluminium et d'une pompe de filtration reliée à la fiole à vide par un tube en polychlorure de vinyle (PVC) de 10 mm de diamètre ; (b) l'aspect visuel de la résine de Fractogel® après les différentes étapes de préparation décrite dans la section 2.3.2.1 ; (c) le système de bain-marie utilisé pour la procédure d'immobilisation composée d'une plaque chauffante réglée à 40 °C, d'un cristalliseur rempli d'eau MilliQ dans lequel a été plongé le flacon en verre contenant le Fractogel® mélangé à une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, de Et<sub>3</sub>N et de nitrobenzoyl chlorure ; (d) l'aspect de la solution de CH<sub>3</sub>COOH et de NaNO<sub>2</sub> contenant le Fractogel® après le bain de glace ; (e) l'aspect visuel de la couleur orangée prise par le Fractogel® après immobilisation de la 8-HQ dans une solution d'éthanol ; (f) l'aspect de la résine de couleur brique après les derniers rinçages séquentiels et (g) le stockage de la résine sous forme de boue de couleur bordeaux dans de l'eau MilliQ dans un flacon en Teflon®.

### 2.3.2.2. Procédure d'immobilisation de la 8-HQ

La procédure d'immobilisation a été réalisée en plaçant 5 g de Fractogel® préalablement rincé et séché dans une solution contenant 95 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5 mL de triéthylamine (Et<sub>3</sub>N) et 2 g de nitrobenzoyl chlorure (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>3</sub>) laissée dans un bain-marie à 40 °C pendant 12 h (**Figure II-9c**). Le produit obtenu a été filtré à vide et rincé au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La poudre a ensuite été placée pendant 3 h à température ambiante dans une solution de 100 mL d'eau MilliQ contenant 5 g d'hydrosulfite de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dans le but de favoriser la réduction du groupe nitro, c'est-à-dire, la réduction du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) en amine (NH<sub>2</sub>). Le produit a ensuite été filtré à vide et rincé à l'eau MilliQ. Dans le but de laisser la réaction de diazotation avoir lieu, la résine a été

laissée à 0 °C pendant 40 min dans une solution de 100 mL d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) contenant 5 g de nitrite de sodium (NaNO<sub>2</sub> ; **Figure II-9d**) puis a été filtrée à vide et rincée avec de l'eau MilliQ froide. Le produit obtenu a été placé pendant 45 min dans 50 mL de solution d'éthanol à 95 % contenant 1 g de 8-HQ. La résine a pris une couleur orangée à cette étape (**Figure II-9e**). Elle a ensuite été filtrée à vide et rincée séquentiellement avec les réactifs suivants : deux fois avec 50 mL de NaOH (0,5 M), trois fois avec 50 mL d'eau MilliQ, deux fois avec 50 mL de HCl et trois fois avec 50 mL d'eau MilliQ (**Figure II-9f**). La 8-HQ ainsi immobilisée sur le Fractogel® a été conservée dans un flacon en Teflon™ sous forme de boue dans de l'eau MilliQ jusqu'à la mise en colonne de la résine (**Figure II-9g**). Le stock important de résine chélatrice du fer dissous réalisé (deux flacons d'environ 50 mL) pourra ainsi servir aux besoins analytiques de mon laboratoire d'accueil pour une très longue durée.

### 2.3.3. Mise en place d'une nouvelle colonne de préconcentration

Au début de ce travail de thèse, la colonne de préconcentration initialement installée sur le système de dosage était assemblée sur un tube en Teflon® flexible, et la résine était isolée par deux frittés en Teflon™ placés à chaque extrémité de la colonne. Ce montage présentait le désavantage d'être très fragile et particulièrement sensible aux surpressions, notamment celles provoquées par le changement de position de la vanne de commutation. En conséquence, l'expansion du tube flexible entraînait un léger déplacement des frittés, pouvant alors générer le passage de la résine dans les différents capillaires (diamètre de 0,8 mm) de l'assemblage du système de FIA-CL. Bien que la perte de résine ne se produise que très rarement, l'écoulement de cette dernière par-delà les frittés peut mener à une congestion des capillaires du système et nécessiter un nettoyage complet et minutieux s'étalant sur plusieurs jours, le remplacement de certains matériaux voire la fabrication d'une nouvelle colonne.

Pour pallier à cet inconvénient, un nouveau protocole de fabrication de la colonne de préconcentration a été mis en place en s'inspirant de la procédure décrite par [Bowie et al. \(1998\)](#). Celui-ci est illustré en **Figure II-10**. Pour assurer une meilleure solidité du système, le tuyau souple a été remplacé par un tube de Teflon™ plus rigide. De même, les frittés, qui avaient tendance à se déplacer légèrement lors du changement de position de la vanne, ont été remplacés par de la laine de quartz. Ainsi, la résine de 8-HQ réalisée selon le protocole décrit en **section**

2.3.2 a été placée au sein d'un tube en Teflon™ rigide dans lequel elle a été isolée et immobilisée par de la laine de quartz propre. La colonne a ensuite été raccordée aux capillaires du système de dosage à l'aide de tubes Tygon® à cavaliers violets/blancs (diamètre interne : 2,79 mm ; diamètre externe : 4,49 mm).

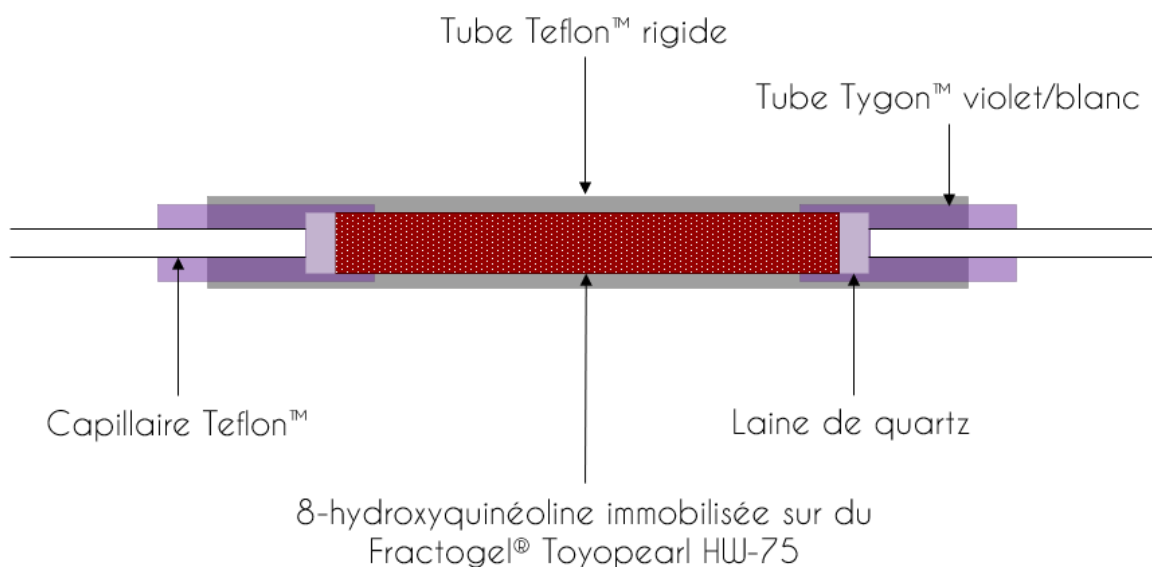


Figure II-10. Schéma représentant l'assemblage de la colonne de préconcentration contenant la nouvelle résine 8-HQ, tel qu'il a été réalisé avant montage sur le système de FIA-CL, selon le nouveau protocole.

Une fois montée sur le système de dosage, la résine de 8-HQ a été activée par passage de 4 L de HCl 1 N, étalé sur plusieurs jours. Chaque passage de HCl a été suivi de rinçages à l'eau MilliQ (250 mL minimum).

#### 2.3.4. Amélioration du protocole de lavage de la colonne de préconcentration

Malgré les lavages quotidiens de la résine de 8-HQ avec une solution de HCl (1 % v/v), des pertes significatives de la sensibilité de la résine ; c'est-à-dire, un aplatissement de la pente de la droite de calibration ; étaient observées après plusieurs jours d'analyse. Ces baisses de sensibilité ont été associées à une agglomération de particules organiques dans la résine, lesquelles peuvent être très abondantes dans les échantillons prélevés à proximité des sources

hydrothermales et ne peuvent être éliminées par le passage de HCl seul. L'accumulation de ces particules peut encombrer et saturer les sites de fixation de la résine, empêchant ainsi au fer dissous d'être retenu par la 8-HQ lors de la phase de préconcentration. Cette impasse a été corrigée en passant une solution d'eau régale diluée tous les deux jours d'analyse dans le système de préconcentration pendant une durée minimale de 15 min, dans le but d'évacuer les composés organiques agglomérés au sein de la résine. Ce protocole a également été appliqué à la résine de 8-HQ utilisée pour la préparation du luminol, afin de s'assurer de l'efficacité de la purification de la solution. Ce passage d'eau régale doit nécessairement être suivie d'un rinçage à l'eau MilliQ d'une durée de 10 min minimum en raison de la corrosivité de la solution, afin d'éviter une détérioration du circuit.

L'eau régale a été préparée en mélangeant deux à quatre volumes de HCl pour un volume d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3^-$ ). Ainsi, cette solution a été préparée en ajoutant 10 mL de  $\text{HNO}_3^-$  (65 % ; Suprapur :  $< 4.5 \text{ pmol Fe L}^{-1}$ ) et 70 mL de HCl (30 % ; Suprapur :  $< 11,2 \text{ pmol Fe L}^{-1}$ ) dans une bouteille de 1 L complétée à l'eau MilliQ. Ainsi, la solution finale d'eau régale préparée contiendra un mélange de HCl et de  $\text{HNO}_3^-$  concentré à 0,6 M et 0,16 M, respectivement.

Le changement du protocole de lavage de la colonne de préconcentration a ainsi pu prévenir la saturation de la colonne de préconcentration et assurer la sensibilité de la résine tout au long des analyses des échantillons de fer dissous.

## 2.4. Validation des mesures de fer dissous

Les blancs analytiques totaux (blancs machine et réactif), les droites de calibration et les valeurs des standards, déterminés chaque jour d'analyse (voir [section 2.2.2](#)), sont reportés dans le [Tableau II-2](#). Les différents réplicas du protocole d'échantillonnage et du système de dosage effectués lors de ce travail de thèse y sont également répertoriés.

### 2.4.1. Mesure d'un standard certifié GEOTRACES

Grâce aux efforts du programme international GEOTRACES, de nombreux standards d'eau de mer certifiés pour leurs concentrations en métaux sont maintenant disponibles et utilisables pour la validation des mesures de chimie des traces. La collecte de larges volumes d'eau de mer homogénéisées, prélevés en surface ou au fond, dans des conditions ultra-propres lors de campagnes en mer dédiées, a permis la mise en place de ces matériaux indispensables en chimie analytique. Le standard de référence GEOTRACES utilisé durant ce travail de thèse est le « *surface reference sample* » (GS). Pour la mise en place de ce standard, de l'eau de mer de surface a été collectée avec le système d'échantillonnage GeoFish durant la campagne d'inter-calibration GEOTRACES de 2010 en Atlantique Nord (GA03 ; [Jenkins et al., 2020](#)). L'eau de mer a été filtrée séquentiellement à travers des cartouches filtrantes de 0,45  $\mu\text{m}$  puis de 0,2  $\mu\text{m}$  avant d'être homogénéisée dans deux réservoirs en LDPE de 500 L. Les filtrations, acidifications et mises en bouteille des échantillons GS ont été effectuées à l'intérieur d'une salle blanche embarquée de classe 100 ([Smith & Bruland, 2011](#)). Ces échantillons de référence s'avèrent être très précieux pour l'analyse de nombreux métaux traces clés dont le fer.

Ainsi, la précision de la méthode lors des mesures de fer dissous effectuées pour ce travail de thèse a été évaluée par des mesures quotidiennes du standard GS après chaque calibration et en fin de journée d'analyse. La valeur moyenne obtenue pour ce standard était de  $0,510 \pm 0,046$  nmol L<sup>-1</sup> (n = 24) en adéquation avec la valeur certifiée de  $0,546 \pm 0,046$  nmol L<sup>-1</sup>.



Tableau II-2. Validation des mesures de fer dissous par FIA-CL.

		Valeur (moyenne $\pm$ écart-type)	Nombre de mesures
<b>Validation du dosage</b>	Limites de détection ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	15,6 $\pm$ 6,73	n = 19
	Blanc analytique total ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	21,6 $\pm$ 22	n = 19
<b>Validation de la calibration</b>	Mesure du standard Gs ( $\text{nmol L}^{-1}$ )	0,519 $\pm$ 0,046 <b>Cible : 0,546 <math>\pm</math> 0,041</b>	n = 24
	Mesure du standard interne ( $\text{nmol L}^{-1}$ )	0,408 $\pm$ 0,041 <b>Cible : 0,386 <math>\pm</math> 0,031</b>	n = 33
<b>Reproductibilité du dosage</b>	Écarts à la moyenne des répliques analytiques (%)	3 $\pm$ 0,02	n = 12
<b>Reproductibilité de l'échantillonnage</b>	Écarts à la moyenne pour la même GO-FLO (%)	3,8 $\pm$ 2,6	n = 6
	Écarts à la moyenne pour différentes GO-FLO (%)	4,3 $\pm$ 2,8	n = 12

*Note.* Ce tableau répertorie les limites de détection et les blancs analytiques totaux de la méthode de dosage, les mesures des standards ainsi que les différents répliques effectués.

#### 2.4.2. Mise en place d'un standard interne au laboratoire

Au cours de la campagne océanographique, une dizaine de gallons d'eau de mer de 4 L ont été prélevés dans les eaux profondes de la gyre du Pacifique sud, supposées pauvres en fer dissous et en particules, dans le but de mettre en place un standard interne d'eau de mer pauvre en fer au laboratoire. Ces grands volumes d'eau de mer ont été prélevés, filtrés et acidifiés suivant le protocole décrit en **section 2.1.2**.

De retour au laboratoire, les gallons ont été divisés en plusieurs aliquots de 500 mL. Des mesures répétées et successives de ces échantillons ont ensuite été effectuées pour caractériser avec précision la concentration en fer dissous des eaux prélevées dans la gyre. La valeur fixée suite à la mesure en triplicat de 26 échantillons est de  $0,386 \pm 0,031$  nmol L<sup>-1</sup> de fer dissous.

La mise en place de ce standard interne a permis d'économiser les stocks très précieux de standard GS, uniquement utilisés pour valider la calibration du dosage et, en fin de journée, pour garantir la validité des séries d'échantillons analysés au cours de la journée. Le standard interne a, quant à lui, été analysé en tant que second validateur de la calibration du dosage, mais a également été passé après chaque série de 10 échantillons pour s'assurer de la stabilité du dosage.

#### 2.4.3. Mesures des répliques d'échantillonnage et de dosage

Afin de s'assurer de la précision et de la reproductibilité de la méthode d'analyse, différents répliques ont été effectués lors du prélèvement des échantillons et lors de leurs mesures.

Les répliques prélevés *in-situ* lors de la collecte des échantillons ont permis d'assurer la propreté du système d'échantillonnage présenté en **section 2.1.2** (absence de contamination) ainsi que d'évaluer les précautions et la rigueur appliquées lors du prélèvement. Ces répliques ont été effectués de deux manières : **(1)** prélèvement de deux échantillons indépendants sur une même bouteille GO-FLO, et **(2)** prélèvement de deux échantillons sur deux bouteilles GO-FLO différentes mais fermées à la même profondeur. Ces deux méthodes de vérification ont donné des résultats très satisfaisants puisque les écarts à la moyenne des mesures des duplicats étaient en moyenne de  $3,8 \pm 2,6$  % (moyenne  $\pm$  écart-type ; n = 6) et  $4,3 \pm 2,8$  % (moyenne  $\pm$  écart-type ; n = 12), respectivement, confirmant ainsi la fiabilité du protocole d'échantillonnage.

La reproductibilité du système analytique a été évaluée en effectuant des mesures répétées d'un même échantillon à plusieurs jours d'intervalle. Ainsi, un échantillon donné, mis à pH 5, a été analysé une première fois au cours d'une journée d'analyse et le volume restant après analyse a été acidifié à nouveau. Ce même échantillon a été analysé une seconde fois, au cours d'une autre journée d'analyse, afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les écarts à la moyenne obtenus pour ces différents duplicats (moyenne  $\pm$  écart-type ; n = 12) étaient très satisfaisants, en moyenne de  $3 \pm 0,02$  %, assurant ainsi la reproductibilité du système FIA-CL et témoignant de la grande précision du dosage.

### 3. Expérience d'enrichissement en fluides hydrothermaux

L'expérience en minicosmes décrite dans la seconde partie de ce chapitre a été effectuée durant la campagne océanographique TONGA du 11 au 20 novembre 2019. Elle avait pour but premier d'évaluer l'effet des fluides hydrothermaux, qu'il soit fertilisant et/ou toxique, sur les communautés phytoplanctoniques de surface. Pour étudier une telle réponse, un mélange entre les eaux de surface et les eaux hydrothermales a ainsi été effectué. La seconde expérience en minicosmes, réalisée du 24 novembre au 2 décembre 2019, sera brièvement présentée dans la **section 3.2**. Toutefois, en raison de l'échec du pompage des fluides hydrothermaux, cette expérience ne sera finalement pas présentée dans le cadre de ce travail de thèse.

### 3.1. Protocole expérimental de l'expérience d'enrichissement en minicosmes

#### 3.1.1. Système expérimental

Cette expérience a été conduite au sein de réservoirs de 300 L, dénommés “minicosmes”, dans lesquels le spectre et l'intensité de la lumière peuvent être finement contrôlés. À la différence des expériences en bouteilles, de tels systèmes expérimentaux permettent (1) d'étudier de nombreux paramètres notamment de par la disponibilité de larges volumes et (2) de considérer la dimension verticale étant donné que la matière exportée durant l'expérience va naturellement être évacuée à la base du dispositif. Le design expérimental est présenté en **Figure II-11**.

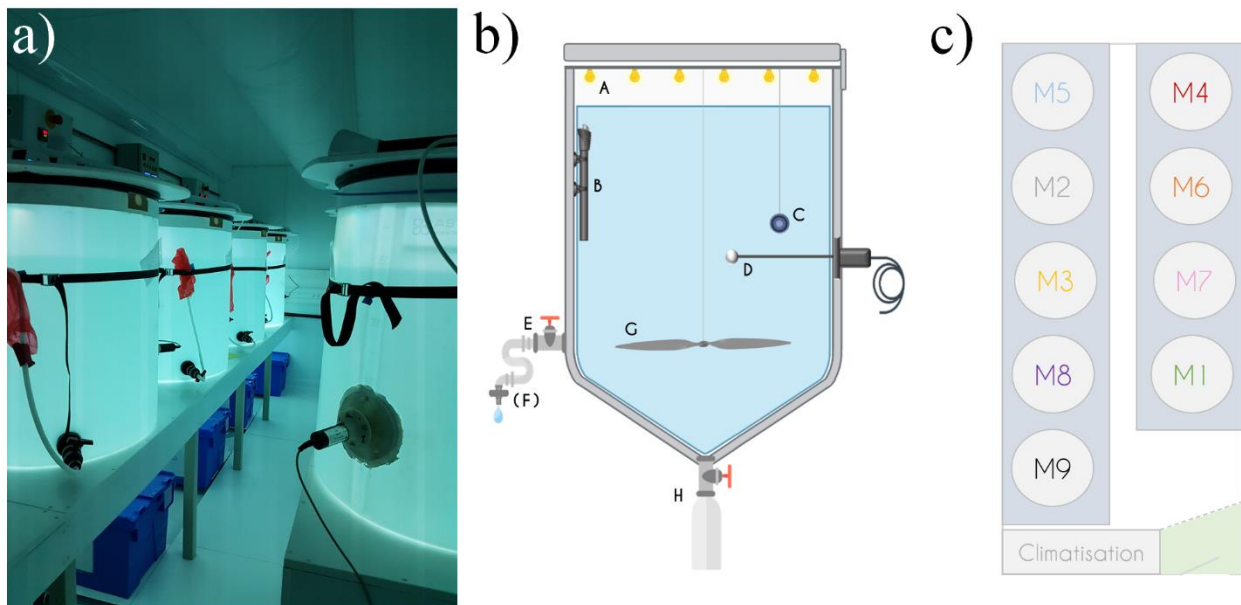


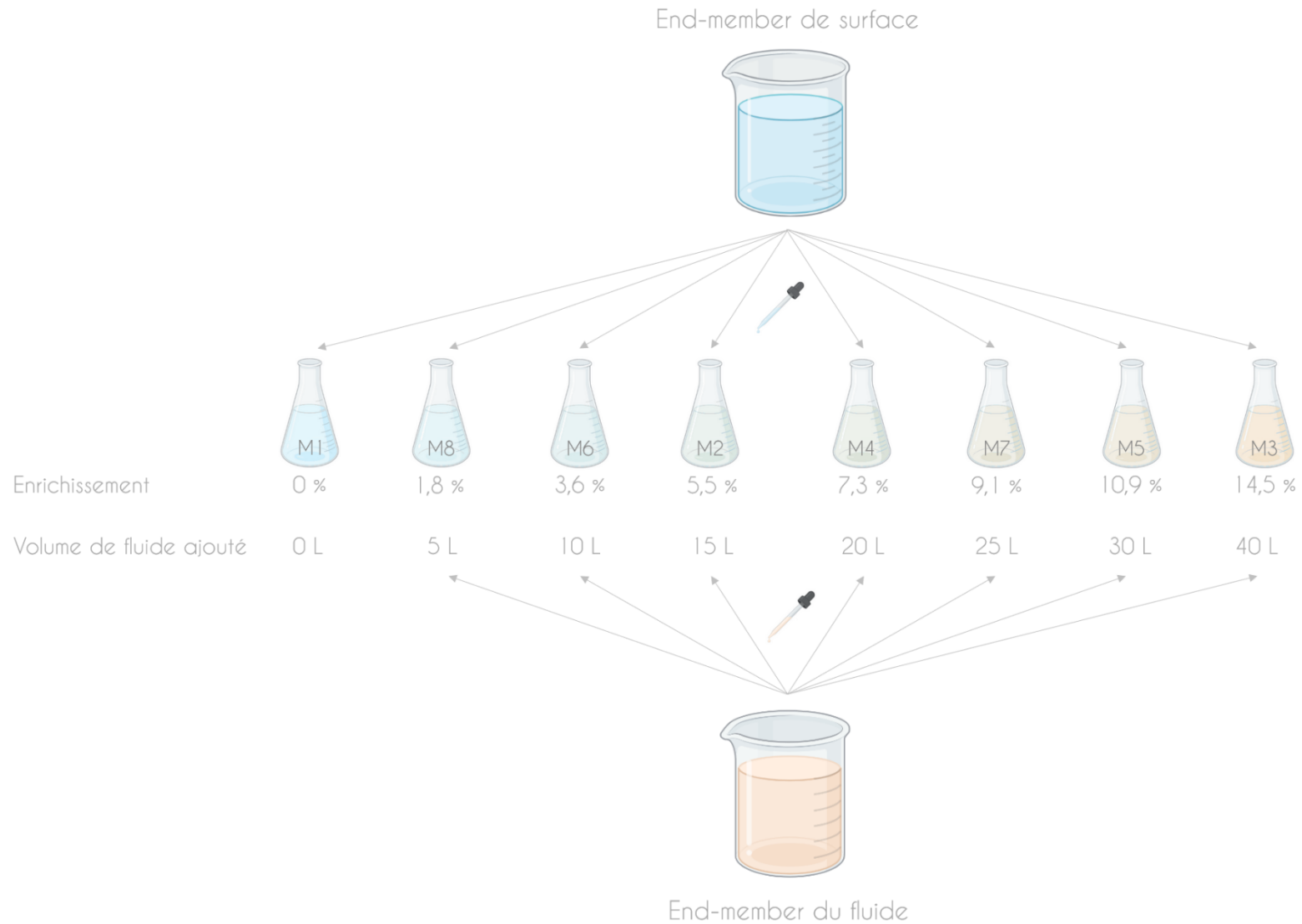
Figure II-11. Représentation du système expérimental des expériences d'enrichissement en fluides hydrothermaux. (a) Photographie présentant cinq des neuf minicosmes utilisés durant l'expérience et installés dans le container aménagé en salle blanche. (b) Schéma illustrant les différents constituants d'un minicosme avec A. le couvercle à LEDs, B. la résistance chauffante, C. l'enregistreur de données de température, D. le capteur de PAR, E. le tuyau d'échantillonnage (équipé ou non d'une (F) cartouche de filtration), G. l'hélice motorisée et H. le piège à particules. (c) Schéma représentant la répartition aléatoire de chacun des minicosmes durant l'expérience. La zone verte représente le sas d'entrée où les opérateurs s'équipaient de blouses, charlottes, gants et chaussons propres dans le but d'éviter toute contamination des systèmes expérimentaux.

Ces réservoirs en polyéthylène de haute densité (HDPE) sont “trace-metal clean” dans le but d'éviter au maximum les possibles contaminations. Ils ont une hauteur de 1,09 m, un diamètre de 0,68 m et une superficie de 0,36 m<sup>2</sup> pour un volume de 0,28 m<sup>3</sup>. Chaque réservoir est équipé d'un couvercle contenant six rangées de LEDs (Alpheus©). Chacune de ces rangées est

composée d'unités bleues, vertes, cyans et blanches mimant le spectre de la lumière naturelle. Au sein de chaque minicosme est installée une hélice rotative en chlorure de polyvinyle (PVC), laquelle crée de faibles mouvements de turbulence dans le but de mimer les conditions naturelles. À la base conique de chaque réservoir, une bouteille en HDPE de 250 mL recueillant le matériel exporté a été vissée sur une valve en PVC restée ouverte pendant toute la durée de l'expérience. Les capteurs d'irradiance QSL-2100 (Biospherical Instruments Inc) et l'enregistreur de données de température HOBO TidbiT® v2 (Onset) permettent le suivi continu des radiations photosynthétiquement actives (PAR : 400-700 nm) et de la température.

Le système expérimental inclut un total de neuf minicosmes installés dans un container isolé de la lumière, climatisé et aménagé en salle blanche (filtration de 99,9 % des particules plus grosses que 0,2  $\mu\text{m}$  par un filtre à air de haute efficacité HEPA). Avant l'expérience, les minicosmes ont été minutieusement lavés avec un nettoyeur à haute pression (Kärcher®) puis remplis d'un mélange d'eau douce et de surfactant (Decon™) pendant 24 h. Les réservoirs ont été remplis avec de l'eau douce acidifiée par ajout de gros volume de HCl (Suprapur, pH final ~2). Après 24 h, les minicosmes ont été vidés et rincés avec de l'eau déionisée. Peu avant l'expérience, la température du container a été ajustée 2 °C en-dessous du niveau de température mesurée *in-situ* en surface. Ce réglage avait pour but de faciliter le maintien de la température de l'eau au sein des minicosmes à la valeur ciblée, soit identique à la température de surface *in-situ*.

Le protocole expérimental repose sur une approche par gradient avec un contrôle et sept minicosmes enrichis avec des volumes croissants de fluides hydrothermaux allant de 1,8 % à 14,5 % du volume total ajouté aux eaux de surface (**Figure II-12**). Le neuvième minicosme a été utilisé pour échantillonner les deux end-members (l'eau de surface non affectée par l'hydrothermalisme puis les fluides hydrothermaux ; voir ci-après dans les **sections 3.1.2.1** et **3.1.2.2**) pour l'ensemble des paramètres et processus considérés avant leur mélange. L'expérience de 216 h (~9 jours) a été réalisée à la station LD 5-T5 où une source hydrothermale peu profonde a été identifiée. Durant ces neuf jours, six temps d'échantillonnage ont été définis et conçus pour l'analyse d'un grand nombre de paramètres et processus biogéochimiques (**Tableau II-3**).



**Figure II-12.** Protocole expérimental de l'approche en gradient utilisée pour l'expérience de mélange. Les béchers représentent les end-members, c'est-à-dire, les eaux de surface et le fluide hydrothermal échantillonnés pour l'expérience avant leur mélange. Les erlenmeyers représentent les minicosmes auxquels ont été ajoutés différents volumes de fluides hydrothermaux (0 à 40 L), correspondant à une gamme d'enrichissement en fluide hydrothermal allant de 0 à 14,5 %.

Tableau II-3. Liste des paramètres mesurés durant l'expérience en minicosmes.

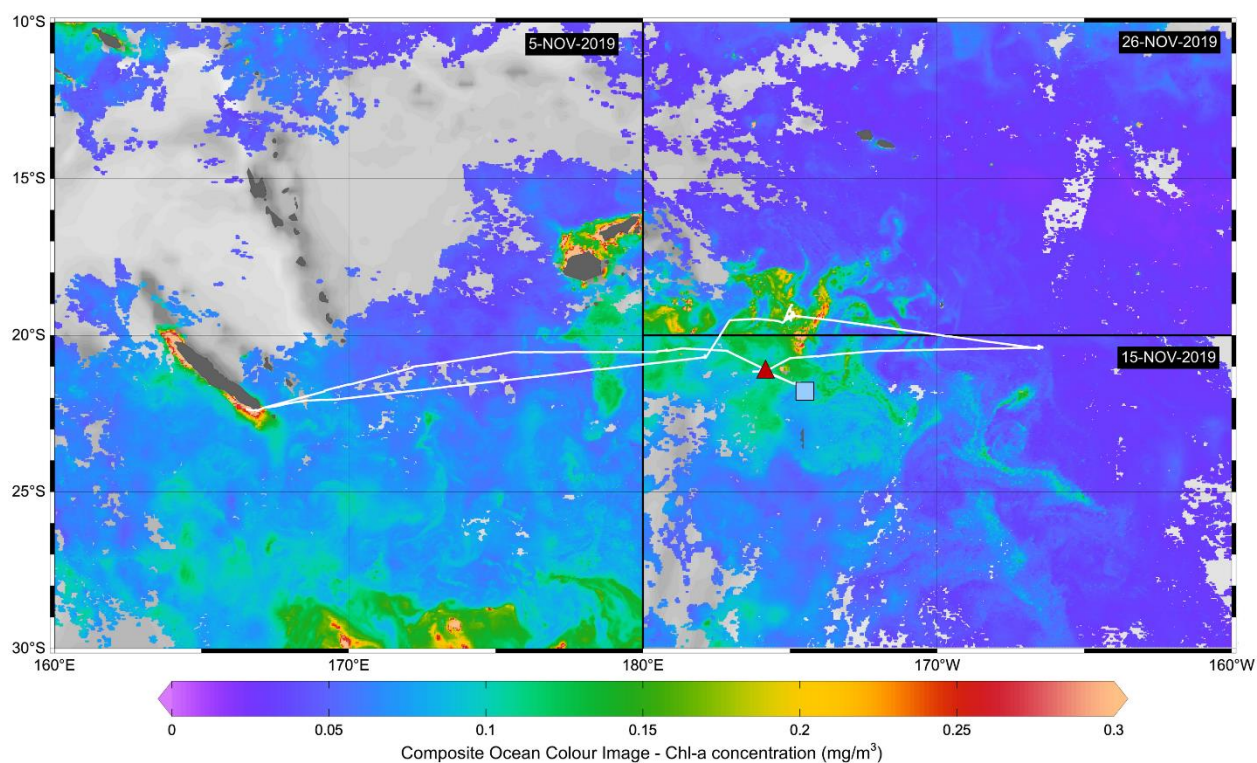
Paramètre	Méthode analytique	Institut
<i>Radiations photosynthétiquement actives</i>	<i>Capteurs de PAR (mesurées en continu)</i>	<i>LOV</i>
<i>Température</i>	<i>Sonde à température (mesurée en continu)</i>	<i>LOV</i>
<i>Alcalinité totale</i>	<i>Titration potentiométrique</i>	<i>LOV</i>
<i>pH<sub>T</sub></i>	<i>Spectrophotométrie</i>	<i>LOV</i>
<i>POC, PON, <sup>13</sup>C- POC</i>	<i>Spectrométrie de masse (EA-IRMS)</i>	<i>LOV</i>
<i><sup>13</sup>C-DIC</i>	<i>Spectrométrie de masse (EA-IRMS)</i>	<i>LOV</i>
<i>Concentrations en nitrate (échelle nanomolaire)</i>	<i>Spectrophotométrie</i>	<i>LOV</i>
<i>Pigments photosynthétiques</i>	<i>HPLC</i>	<i>IMEV</i>
<i>Concentration en fer dissous</i>	<i>FIA-CL</i>	<i>LOV</i>
<i>Concentration en ammonium</i>	<i>Fluorimétrie</i>	<i>LOV</i>
<i>Fixation de N<sub>2</sub></i>	<i>Spectrométrie de masse (EA-IRMS)</i>	<i>MIO</i>
<i>Fixation de N<sub>2</sub> cellule-spécifique</i>	<i>NanoSIMS</i>	<i>MIO</i>
<i>Abondance et diversité en diazotrophes</i>	<i>qPCR</i>	<i>MIO</i>
<i>Production hétérotrophique</i>	<i>Mesure de l'incorporation de leucine tritiée</i>	<i>MIO</i>
<i>Activité de la phosphatase alcaline</i>	<i>Fluorimétrie</i>	<i>MIO</i>
<i>DIP, DOP, AP-DOP</i>	<i>Spectrophotométrie</i>	<i>MIO</i>
<i>Concentrations en nutriments</i>	<i>Colorimétrie</i>	<i>MIO</i>
<i>Abondance en virus, bactéries et phytoplancton</i>	<i>Cytométrie en flux</i>	<i>AD2M</i>
<i>Abondance en nano-flagellés hétérotrophes</i>	<i>Cytométrie en flux</i>	<i>BIOPIC</i>
<i>Abondance en micro-autotrophes et -hétérotrophes</i>	<i>Flowcam</i>	<i>LOV</i>
<i>Métaux traces dissous</i>	<i>ICP-MS</i>	<i>LEMAR</i>
<i>Spéciation organique du fer et du cuivre</i>	<i>Électrochimie, voltamétrie</i>	<i>QUIMA</i>
<i>Concentrations en thiols</i>	<i>Électrochimie</i>	<i>Liverpool</i>
<i>Concentration en Fe(II)</i>	<i>FIA-CL</i>	<i>LEMAR</i>
<i>Cinétique d'oxydation du Fe(II)</i>	<i>FIA-CL</i>	<i>LEMAR</i>
<i>Matière organique dissoute</i>	<i>Chromatographie d'exclusion stérique</i>	<i>LEMAR</i>
<i>Carbone organique dissous</i>	<i>Analyseur de carbone organique total</i>	<i>MIO</i>
<i>Matière organique dissoute colorée</i>	<i>Spectrophotométrie</i>	<i>MIO</i>
<i>Matière organique dissoute fluorescente</i>	<i>Spectrofluorométrie</i>	<i>MIO</i>
<i>Métabolisme de l'oxygène</i>	<i>Spectromètre de masse</i>	<i>MIO</i>
<i>Abondance et diversité en mésozooplancton</i>	<i>Zooscan</i>	<i>LOV</i>
<i>Abondance et diversité en phytoplancton</i>	<i>Flowcam</i>	<i>LOV</i>
<i>Matière exportée (pièges à sédiments)</i>	<i>ICP-OES</i>	<i>LOV</i>

*Notes.* Sont inscrits en italique les paramètres qui seront discutés dans le présent manuscrit, en violet les paramètres mesurés par mes soins dans le cadre de ce travail de thèse, en bleu les paramètres mesurés par des collaborateurs (plateformes, autres laboratoires) et en noir les paramètres mesurés des collaborateurs mais dont les données ne sont toujours pas disponibles à ce jour. Bien que certains paramètres aient été analysés par des collaborateurs, l'interprétation de l'ensemble des données dans le cadre de l'expérience était au cœur du travail de thèse. Des abréviations ont été utilisées pour faciliter la lecture de ce tableau (voir la **Liste des abréviations**).



### 3.1.2. Échantillonnage des end-membres et protocole de mélange

Les end-membres réfèrent aux deux eaux de mer échantillonnées avant leur mélange au sein des minicosmes. Ainsi, l'end-membre de surface correspond à l'eau de mer de surface avant mélange et l'end-membre du fluide correspond au fluide hydrothermal échantillonné avant mélange. Le protocole de mélange est présenté en **Figure II-12** et la position d'échantillonnage des end-membres est présenté en **Figure II-13**.



#### 3.1.2.1. *Échantillonnage des eaux de surface*

Les neuf minicosmes ont été remplis avec de l'eau de surface échantillonnée à la bordure ouest de la gyre Pacifique Sud, précisément à  $21.69^\circ \text{S}$ ,  $174.74^\circ \text{W}$ , située en dehors de l'influence de l'activité volcanique et caractérisée par de faibles contenus en chlorophylle-a ( $< 0.1 \text{ mg m}^{-3}$ ). L'eau de mer a été pompée à 5 m à 22 h (heure locale) en utilisant une pompe

péristaltique à haut débit (TecamySer®) afin d'altérer le moins possible les communautés naturelles. Afin de s'assurer du remplissage homogène des minicosmes, le flux a été divisé au sein de neuf tuyaux en HDPE distribuant simultanément l'eau au sein des différents réservoirs. Le remplissage des minicosmes a duré environ 2 h, rinçage inclus, et chacun a été rempli à 275 L. Le neuvième minicosme, nommé M9, a été échantillonné le jour suivant, à 6 h, pour la mesure de l'ensemble des paramètres et processus qui seront étudiés durant l'expérience avant son mélange avec les fluides (voir **Tableau II-3**). Ce prélèvement était nécessaire pour caractériser les conditions biogéochimiques de l'end-member de surface juste avant qu'elle ne soit mélangée avec les fluides hydrothermaux. Le volume restant dans le minicosme M9 a été tamisé sur 200 µm pour la détermination de l'abondance et de la diversité du mésozooplancton puis rincé à l'eau déionisée.

#### *3.1.2.2. Échantillonnage des fluides hydrothermaux*

Les fluides hydrothermaux ont été prélevés à 9 h 30 (heure locale) en station LD 5-T5 où a été identifiée une source hydrothermale peu profonde. Le pompage a été fait à 200 m (i.e., où les plus fortes anomalies acoustiques et chimiques ont été mesurées) avec la pompe péristaltique précédemment utilisée. Cette stratégie a permis de remplir le neuvième minicosme à 275 L. Les échantillons des différents paramètres et processus nécessaires à la caractérisation de l'end-member du fluide (voir **Tableau II-3**) ont pu être collectés, à l'exception tamisage du volume restant pour la détermination du mésozooplancton qui n'a pas été effectuée.

#### *3.1.2.3. Protocole de mélange des deux end-members*

Après collecte des échantillons nécessaires à la caractérisation des deux end-members, l'eau de surface a été mélangée au fluide hydrothermal suivant l'approche en gradient schématisée en **Figure II-12**. Dans chacun des huit minicosmes, des éliminations volumétriques précises de l'eau de surface ont été effectuées avant d'être remplacée par le même volume de fluide hydrothermal dans le but de garder un volume final de 275 L dans l'ensemble des minicosmes. Par exemple, étant donné que 5 L de fluide hydrothermal doivent être ajoutés au

minicosme M8, alors 5 L d'eau de surface avait été préalablement éliminé de ce minicosme. Il est à noter que le mélange entre les deux end-members différaient de 13 h en raison du pompage chronophage des end-members et du temps de trajet relativement long entre les deux positions d'échantillonnage.

### 3.1.3. Derniers réglages et lancement de l'expérience

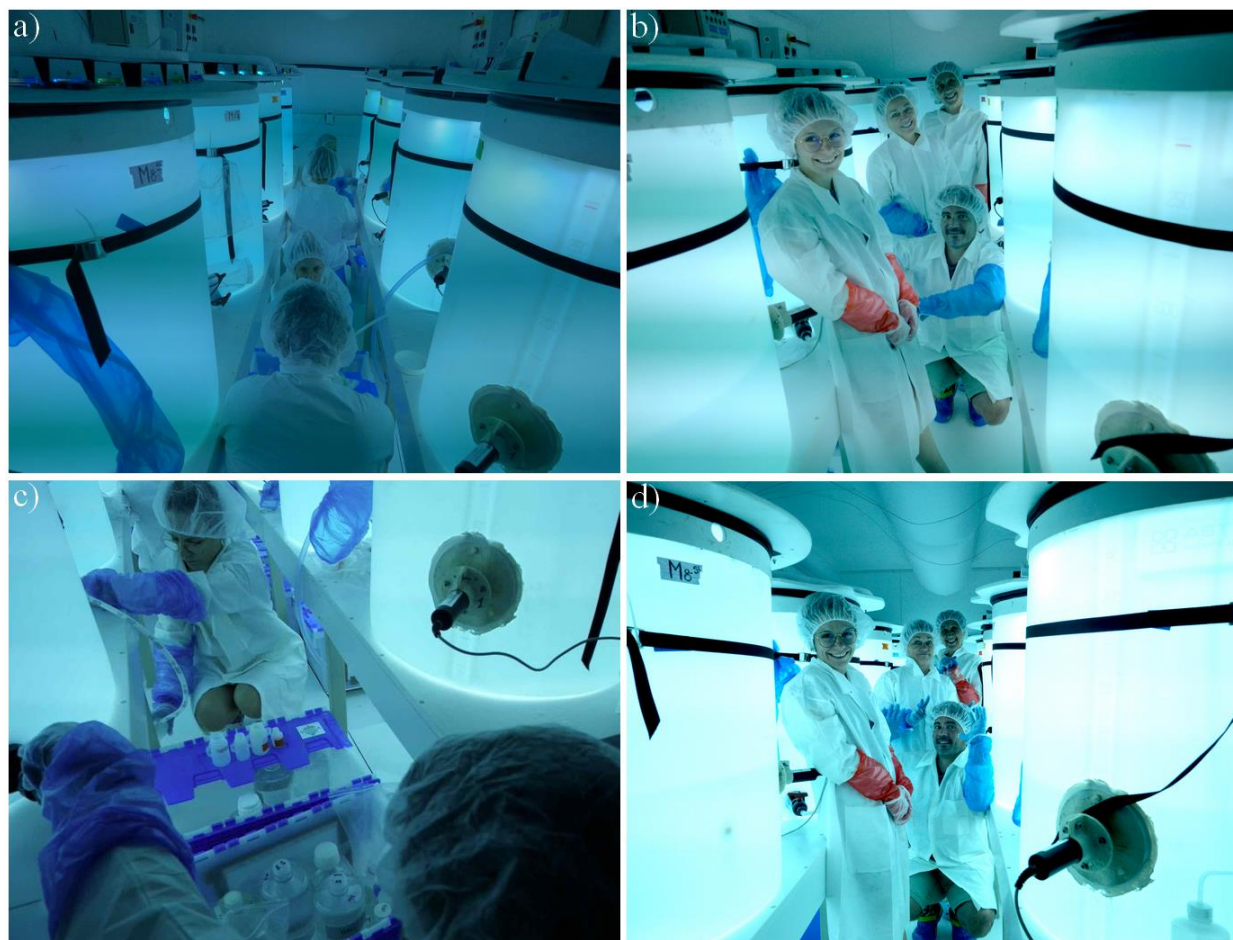
Immédiatement après mélange, 260 mg de bicarbonate marqué au carbone 13 ( $^{13}\text{C}$ ; Sigma-Aldrich®) ont été ajoutés dans l'ensemble des minicosmes afin de suivre l'incorporation du carbone inorganique dissous (DIC) dans le carbone organique particulaire (POC). La quantité ajoutée a été déterminée dans le but d'atteindre une signature initiale en  $^{13}\text{C}$ -DIC d'environ 500 ‰.

Les hélices rotatives présentes dans chaque minicosme ont été réglées à 9 rotations par minute afin de créer un léger mouvement de turbulence permettant le maintien en suspension des particules. Un cycle jour:nuit de 12:12 h a été simulé avec un maximum d'irradiance de  $\sim 735 \mu\text{mol de photons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  atteint entre 9 h 30 et 17 h (heure locale). La température de l'eau de mer contenue dans chaque minicosme a été régulée durant la totalité de l'expérience à la valeur *in-situ* en surface (25,7 °C) en utilisant des résistances chauffantes (500 W, Aquamedic™) contrôlée par des unités de régulation de température (Corema™). L'ensemble des minicosmes a ainsi été laissé sous ces conditions durant l'entièreté de l'expérience, mimant ainsi les conditions *in-situ* observées en surface dans l'Océan Pacifique Sud-Ouest, durant la campagne TONGA.

### 3.1.4. Échantillonnage

Six temps d'échantillonnage ont été définis durant les neuf jours d'expérience : 12 h, 24 h (jour 1), 48 h (jour 2), 96 h (jour 4), 144 h (jour 6) et 216 h (jour 9) après le mélange des deux end-members. Certains échantillons nécessitant de petits volumes d'échantillonnage, tels que les échantillons destinés à la cytométrie ou aux mesures de production hétérotrophique, ont été collectées quotidiennement. Dans le présent manuscrit, seuls les paramètres et processus inscrits en italique dans le **Tableau II-3** seront présentés en **Section 3.3** et discutés dans le **Chapitre IV**.

L'ensemble des échantillons a été prélevé dans les conditions les plus propres possibles, les opérateurs étant équipés de blouses, charlottes, gants longs et courts ainsi que de chaussons dans le but d'éviter toute contamination (**Figure II-14**). Ils ont été collectés par gravité et sans filtration à l'aide d'un tuyau d'échantillonnage fixé à chaque minicosme, à l'exception des échantillons de nutriments et de métaux traces qui ont été filtrés sur des cartouches stériles Sartobran® 300 (préfiltration de 0,45  $\mu\text{m}$  et filtration finale de 0,2  $\mu\text{m}$ ).



**Figure II-14.** Photographies prises lors de l'expérience en minicosmes illustrant (a, c) les prélèvements durant l'expérience où les opérateurs étaient équipés de blouses, charlottes, doubles gants (longs sur courts) et chaussons pour minimiser les risques de contamination. Chacune des boîtes contient l'ensemble du flaconnage des différents échantillons à prélever sur ce temps d'échantillonnage. (b, d) Photographies de la magnifique équipe d'échantillonnage avec, du premier au second plan, Chloé Tilliette, Fred Gazeau, Cécile Guieu et Elvi Pulido-Villena.



### 3.2. Seconde expérience d'enrichissement en minicosmes

Durant la campagne TONGA, une seconde expérience d'enrichissement en minicosmes a été effectuée dans la même visée : étudier les effets potentiels des fluides hydrothermaux sur les communautés planctoniques de surface. Bien que le design expérimental fût sensiblement le même que celui présenté en **section 3.1**, quelques changements y ont toutefois été appliqués.

#### 3.2.1. Détails de l'expérience et protocole de mélange

Cette expérience de 192 h (8 jours) s'est déroulée du 24 novembre au 2 décembre 2019 et s'est focalisée sur les fluides hydrothermaux relargués par la source identifiée en station LD 10-T5, à une profondeur d'environ 300 m. À la suite de la première expérience, il a été décidé de réduire le volume de fluide hydrothermal ajouté dans chaque minicosme étant donné que le plus petit volume ajouté (5 L) semblait avoir un effet sur les communautés (d'après les données de fluorimétrie acquises immédiatement après chaque pas d'échantillonnage ; **Figure II-15**). Ce nouveau gradient de mélange, incluant des proportions réduites de fluides hydrothermaux (0,4 et 0,7 %), est présenté en **Figure II-16**.

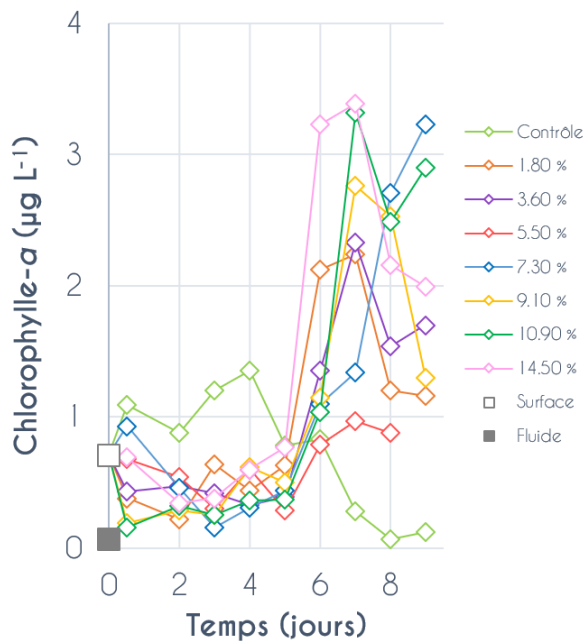


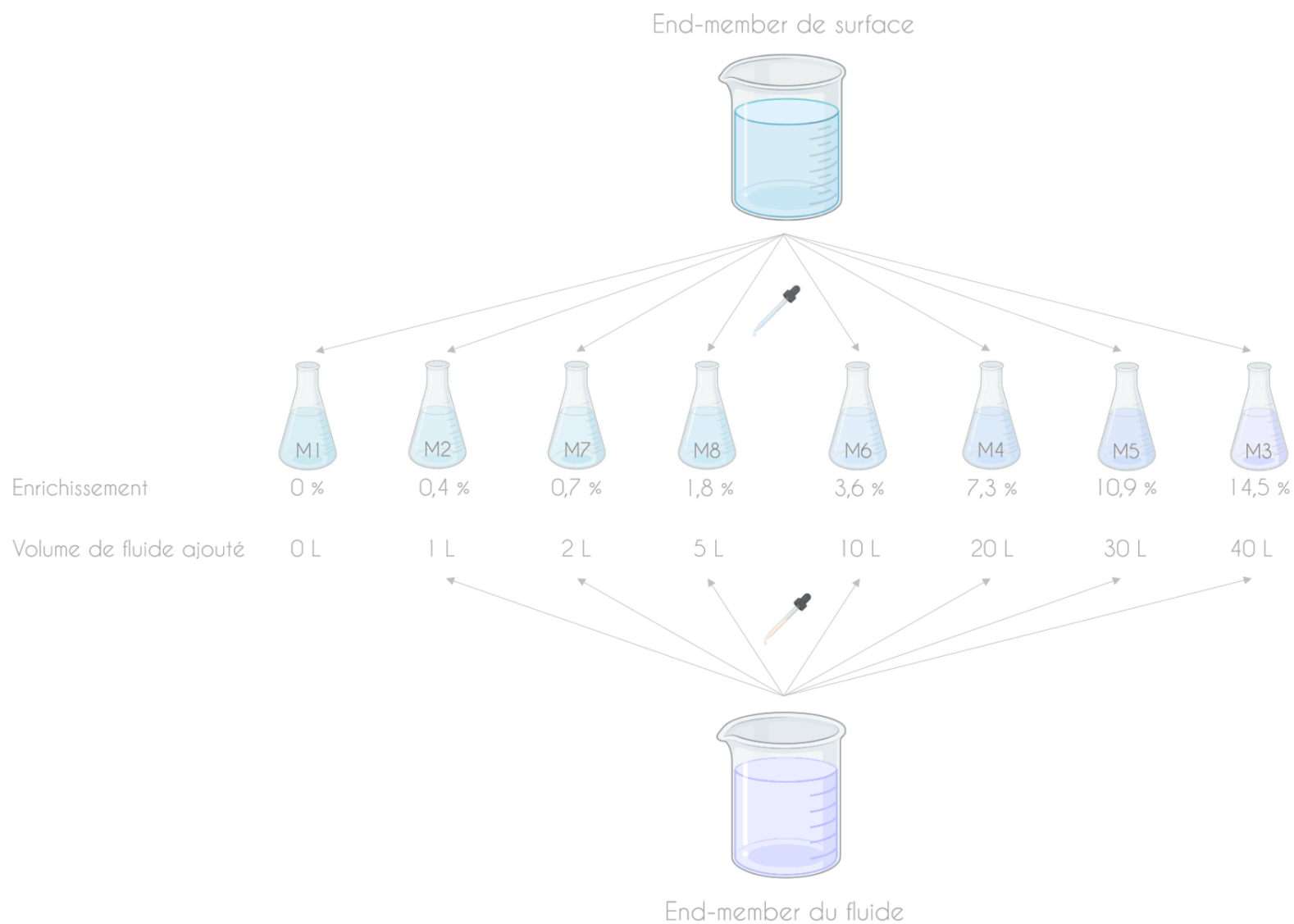
Figure II-15. Dynamique temporelle de la biomasse en chlorophylle-a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) pour le gradient d'ajout de fluide (en % du volume total du minicosme). Les valeurs mesurées pour les end-membres de surface et du fluide sont représentées par un carré gris vide et plein, respectivement.

### 3.2.2. Échantillonnage des end-members

L'échantillonnage de l'end-member de surface, prélevé pour cette expérience à 19.52 °S, 173.64 °W, a été réalisé suivant le protocole exact décrit en **section 3.1.2.1**. En raison de la procédure délicate et chronophage utilisée pour la première expérience (voir **section 3.1.2.2**) et des besoins volumétriques plus restreints (137 L) pour l'end-member du fluide hydrothermal, une autre stratégie a été employée pour son prélèvement. L'échantillonnage des fluides hydrothermaux a été effectué à l'aide d'une rosette CTD équipée de 12 bouteilles Niskin (12 L chacune) à 19.42 °S, 175.13 °W. Toutes les bouteilles ont été fermées au-dessus de la source identifiée à la station LD 10-T5, à environ 300 m. La rosette a ensuite été remontée et placée près du container aménagé en salle blanche. Dans le but d'éviter au maximum les contaminations, des tuyaux *trace-metal clean* connectés à une pompe péristaltique ont été utilisés pour vider les bouteilles Niskin dans du flaconnage propre placé directement dans la salle blanche. Des additions volumétriques précises de l'end-member du fluide ont ainsi pu être effectuées dans chaque minicosme, après élimination du même volume d'eau de surface. Après cette étape, les échantillons de cet end-member ont pu être prélevés de la même manière pour l'analyse de l'ensemble des paramètres et processus considérés durant l'expérience. La liste des paramètres et processus étudiés est identique à celle de la première expérience (**Tableau II-3**).

### 3.2.3. Exclusion de l'expérience de ce travail de thèse

L'analyse et le traitement des paramètres et processus étudiés au cours de cette seconde expérience par l'ensemble des laboratoires impliqués permettent finalement de conclure qu'un apport en eaux profondes, riches en nutriments, a probablement été réalisé, à défaut de l'ajout de fluides hydrothermaux initialement ciblé. Au contraire de la station LD 5-T5 où les anomalies acoustiques étaient larges et fortes, celles identifiées en station LD 10-T5 étaient plus diffuses et multiples. Il est ainsi vraisemblable que le pompage du fluide hydrothermal ait été effectué de manière moins précise, notamment en raison de la faiblesse de la source identifiée à cette station. Cette seconde expérience n'était donc qu'une expérience d'enrichissement en nutriments, qui, bien qu'intéressante, ne s'inscrit pas dans le contexte de ce travail de thèse. Pour cette raison, il a été décidé de l'exclure de ce présent manuscrit.



**Figure II-16.** Protocole expérimental de l'approche en gradient utilisée pour la seconde expérience de mélange. Les béchers représentent les end-membres, c'est-à-dire, les eaux de surface et le fluide hydrothermal échantillonnés pour l'expérience avant leur mélange. Les erlenmeyers représentent les minicosmes auxquels ont été ajoutés différents volumes de fluides hydrothermaux (0 à 40 L), correspondant à une gamme d'enrichissement en fluide hydrothermal allant de 0 à 14,5 %.

### 3.3. Méthodes analytiques des échantillons prélevés

Dans cette section seront présentées les méthodes d'analyse des échantillons prélevés au cours de la première expérience en minicosmes. Il est à noter que seuls les protocoles des paramètres et processus jugés pertinents pour ce travail de thèse y seront décrits plus en détails (voir les paramètres présentés en italique dans le **Tableau II-3**).

#### 3.3.1. Chimie des carbonates

Les différents paramètres de la chimie des carbonates ont pu être déterminées grâce au package *seacarb* implémenté sur le logiciel R et développé par [Lavigne & Gattuso \(2010\)](#). Les mesures de  $\text{pH}_T$  (pH sur l'échelle totale) et d'alcalinité totale ( $A_T$ ) prérequis pour de telles estimations ont été réalisées durant la totalité de l'expérience selon les méthodes décrites ci-dessous (voir **sections 3.3.1.1** et **3.3.1.2**). Combinées avec les données de salinité et de température mesurées au sein des minicosmes, ces valeurs ont permis de déduire de précieux paramètres, notamment les concentrations en DIC qui seront utilisées *a posteriori* pour le calcul de la production nette de la communauté (NCP).

##### 3.3.1.1. *pH sur l'échelle totale*

À chaque temps de prélèvement, 300 mL d'eau de mer ont été prélevés dans des bouteilles BOD (*Biological Oxygen Demand*) en faisant déborder complètement l'échantillon pour éviter la présence de gaz. Celui-ci a été rapidement fermé avec un bouchon en borosilicate et analysé dans les 2 h suivant le prélèvement.

Les valeurs de  $\text{pH}_T$  ont été mesurées avec un spectrophotomètre Agilent® Cary60 UV-Vis. Les échantillons ont été transférés dans des cellules en quartz de 30 mL pour en mesurer les absorbances à 434 et 578 nm, valeurs correspondant au maximum d'absorbance des espèces acides et basiques, respectivement. Ces mesures ont été faites avant et après ajout de 50  $\mu\text{L}$  de violet de méta-crésol purifié, un indicateur de  $\text{pH}_T$  variant du jaune ( $\text{pH}_T$  neutre) au violet ( $\text{pH}_T$  basique), suivant la méthode initialement décrite par [Dickson et al. \(2007\)](#). Le  $\text{pH}_T$  a ensuite été calculé à partir des valeurs d'absorbances en utilisant la formule et les constantes décrites par [Liu et al. \(2011\)](#) :



$$pH_T = pK_2 + \log_{10} \left( \frac{A_1/A_2 - 0,00691}{2,2220 - A_1/A_2 * 0,1331} \right) \quad (3)$$

où

$$pK_2 = \left( \frac{1245,69}{T/K} \right) + 3,8275 + 0,00211 * (35 - S) \quad (4)$$

avec T, la température en °C, A<sub>1</sub>, l'absorbance à 578 nm, A<sub>2</sub>, l'absorbance à 434 nm, S, la salinité, et K, la constante de dissociation.

Les valeurs de pH<sub>T</sub> des échantillons étant dépendantes de la température, elles ont été mesurées pour chaque échantillon au moment de la mesure à l'aide d'un thermomètre digital (Traceable®) afin d'ajuster la valeur obtenue à la température expérimentale souhaitée (25-26 °C selon les minicosmes).

La précision des mesures de pH<sub>T</sub> (0,007 unités de pH) a été estimée en utilisant une solution tampon TRIS (salinité de 35) fournie par Andrew Dickson (Scripps Institution of Oceanography, USA).

### 3.3.1.2. Alcalinité totale

Les échantillons de 500 mL destinés aux mesures d'A<sub>T</sub> ont été empoisonnés dans les quelques minutes suivant le prélèvement avec 100 µL de chlorure de mercure (HgCl<sub>2</sub>; 0,02 %). L'A<sub>T</sub> a été mesurée par le biais d'un titreur (Metrohm® Titrando 888) et une électrode en verre (Methrom® Ecotrode Plus) calibrée en utilisant (1) des tampons NBS (pH 4,0 et 7,0 pour s'assurer que la pente suit la loi de Nernst) puis (2) une solution tampon TRIS (salinité de 35, fournie par Andrew Dickson, Scripps Institution of Oceanography, USA). Des titrations en triplicat ont été effectuées sur des sous-échantillons de 50 mL à 25 °C, et l'A<sub>T</sub> a été mesurée telle que décrit par [Dickson et al. \(2007\)](#). Les titrations du matériel certifié, fourni par Andrew Dickson (Scripps Institution of Oceanography, USA), ont retourné une valeur d'A<sub>T</sub> de 2209,4 ± 3,2 µmol kg<sup>-1</sup> (n = 21), en accord avec la valeur consensus de 2212 µmol kg<sup>-1</sup> (*batch #186*).

### 3.3.2. Concentrations en éléments nutritifs

Les échantillons destinés aux mesures des concentrations en éléments nutritifs ont été filtrés par gravité à travers une cartouche Sartobran® stérile et prélevés dans des flacons en HDPE.

#### 3.3.2.1. *Concentrations en nitrates et nitrites à l'échelle nanomolaire*

Les 60 mL d'échantillon collectés ont été acidifiés à pH 1,7 avec du HCl Ultrapure (Merck, 0,2 %) et congelés à -20 °C jusqu'à leur analyse.

Les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  (nitrate) et  $\text{NO}_2^-$  (nitrite), suspectées comme étant très peu concentrées, ont été déterminées par une technique nanomolaire en utilisant une cellule capillaire à guide d'ondes liquides (LWCC) possédant une longueur de fibre de 2,5 m (**Figure II-17a**). Le  $\text{NO}_2^-$  a été détecté grâce à la réaction de Griess, où le sulfanilamide et le N-1-naphtyl-éthylènediamine (NED) réagissent avec le  $\text{NO}_2^-$  pour former un composé rose détectable à 540 nm. Brièvement, les échantillons ont été décongelés 24 h avant l'analyse, dans le noir, à température ambiante. Dans un aliquot de 15 mL ont été ajoutés 2 mL de sulfanilamide et 2 mL de NED. L'échantillon a ensuite été mesuré à la LWCC après 15 minutes, temps nécessaire à la réaction de diazotation.

Comme il est impossible de déterminer les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  dans une solution, 15 mL d'échantillon (mélangé à 10 mL de tampon d'imidazole) ont préalablement été réduits en  $\text{NO}_2^-$  avec une colonne réductrice de cadmium-cuivre (**Figure II-17b** ; Aminot & Kérouel, 2004). Cette colonne a été réalisée avant la série d'analyse des échantillons avec du cadmium en grains et une solution de sulfate de cuivre (2 %) dans un tube souple d'environ 15 cm de long bouché par de la laine de quartz. Le réducteur a été activé par passage de 500 mL d'une solution concentrée de  $\text{NO}_3^-$  ( $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  ; Hansen & Koroleff, 1999). Il est à noter que la préparation de la colonne cadmium-cuivre est périlleuse puisque le réducteur ne doit jamais entrer en contact avec l'air (visible par le passage des grains à une couleur noirâtre), lequel peut altérer significativement l'efficacité de réduction (**Figure II-17c** ; Sorte & Basak, 2010). Après passage dans la colonne, les échantillons réduits ont été analysés de la même manière que les échantillons destinés à la mesure du  $\text{NO}_2^-$ . La concentration en  $\text{NO}_3^-$  d'un échantillon a été estimée en

corrigeant la concentration obtenue (contenant à la fois  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ) avec celle du  $\text{NO}_2^-$  du même échantillon. Les limites de détection ont été déterminées par des mesures répétées de blancs analytiques et étaient de  $0,9 \text{ nmol L}^{-1}$ .

Certains échantillons étant trop concentrés pour être analysés avec la méthode LWCC sans dilution, ils ont été mesurés en parallèle avec un autoanalyseur afin de valider les mesures (SEAL Analytical Autoanalyser 3 H4®, voir **section 3.3.2.2**).

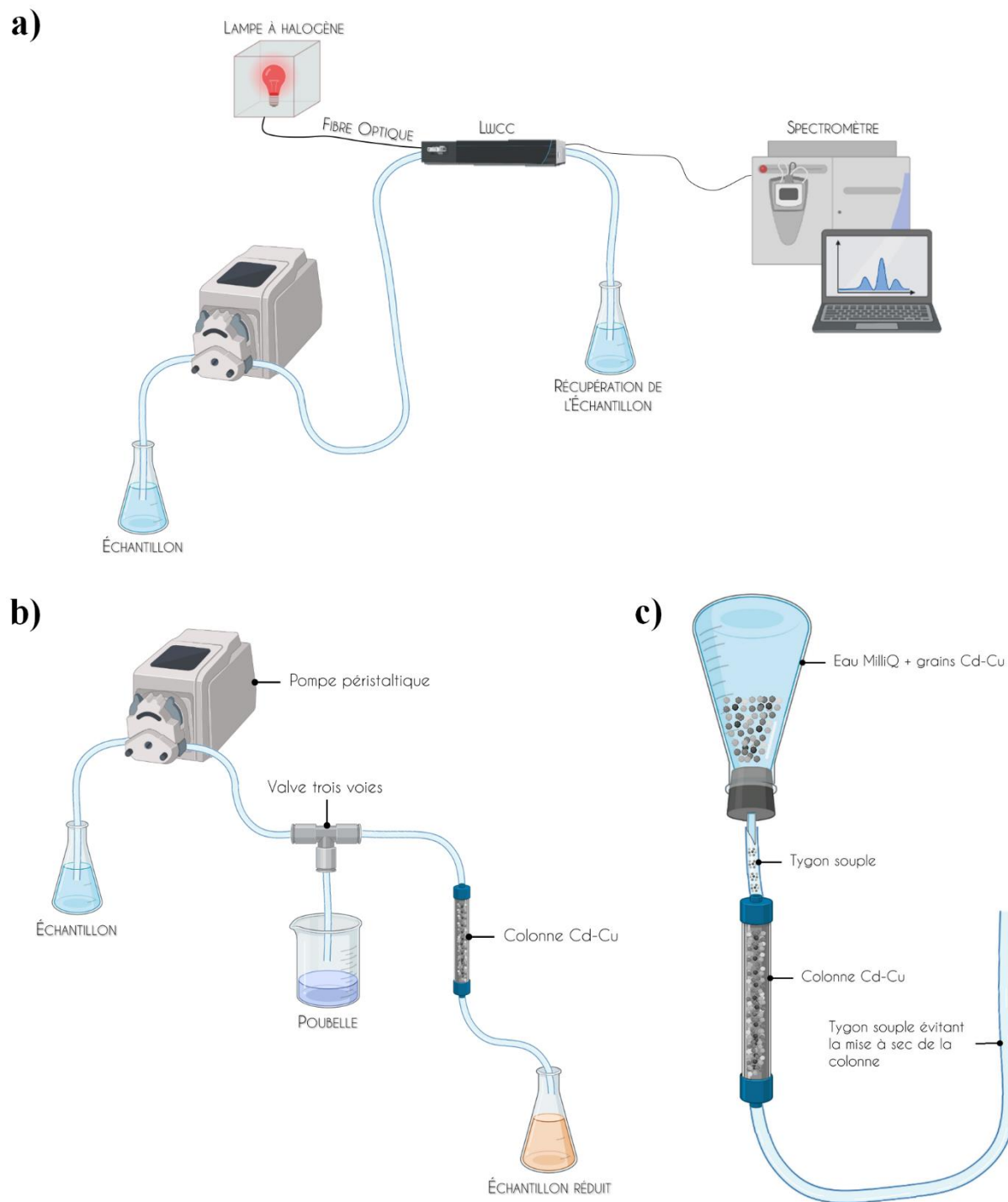
### 3.3.2.2. Concentrations en phosphates et silicates

Après chaque prélèvement, les échantillons filtrés ont été congelés à  $-20 \text{ °C}$  jusqu'à leur analyse en laboratoire. Les mesures ont été réalisées avec un autoanalyseur SEAL Analytical AA3 H4® piloté par le logiciel AACE. Les blancs et la calibration ont été réalisés avec de l'eau de mer artificielle. L'étalonnage encadre une gamme de concentration réalisée avec des standards de concentration connue OSIL (IAPSO Standard Sea-Water Service, Ocean Scientific International Ltd). Celles-ci allaient de 0 à  $1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  pour le  $\text{NO}_2^-$  et le phosphate inorganique dissous (DIP) et de 0 à  $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  pour le  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (silicate) et le  $\text{NO}_3^-$ . Les méthodes de dosage sont issues d'Aminot & Kérouel (2004).

La méthode de dosage du DIP repose sur la réaction du DIP avec le molybdate qui va former, en présence d'antimoine, de l'acide phosphomolybdique. Cet acide sera ensuite réduit par l'acide ascorbique en un composé bleu mesurable à  $880 \text{ nm}$ .

La méthode de dosage du silicate ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) repose sur la réaction du  $\text{Si}(\text{OH})_4$  avec le molybdate, formant de l'acide silicomolybdique. Il sera ensuite réduit par l'acide ascorbique en un composé bleu mesurable à  $820 \text{ nm}$ .

La méthode de dosage du  $\text{NO}_3^-$  et du  $\text{NO}_2^-$  repose sur la réaction de Griess, détaillée dans la **section 3.3.2.1**. Seuls les échantillons soumis à une dilution pour l'analyse à la LWCC ont été analysés selon cette méthode.



**Figure II-17.** Schéma analytique des mesures de nitrites et de nitrates à l'échelle nanomolaire. **(a)** Schéma expérimental de l'analyse des nitrites contenus dans un échantillon par la méthode de LWCC. **(b)** Protocole pour la réduction des nitrates en nitrites. La valve trois voies est équipée d'une vanne permettant le passage de l'échantillon vers le béc "poubelle" ou vers la colonne de réduction. Cette valve constitue une sécurité additionnelle en cas d'entrée de bulles d'air dans le circuit, ces dernières étant alors manuellement redirigées vers le béc "poubelle". **(c)** Stratégie employée pour la mise en colonne du réducteur Cd-Cu, évitant ainsi tout contact des grains avec l'air.

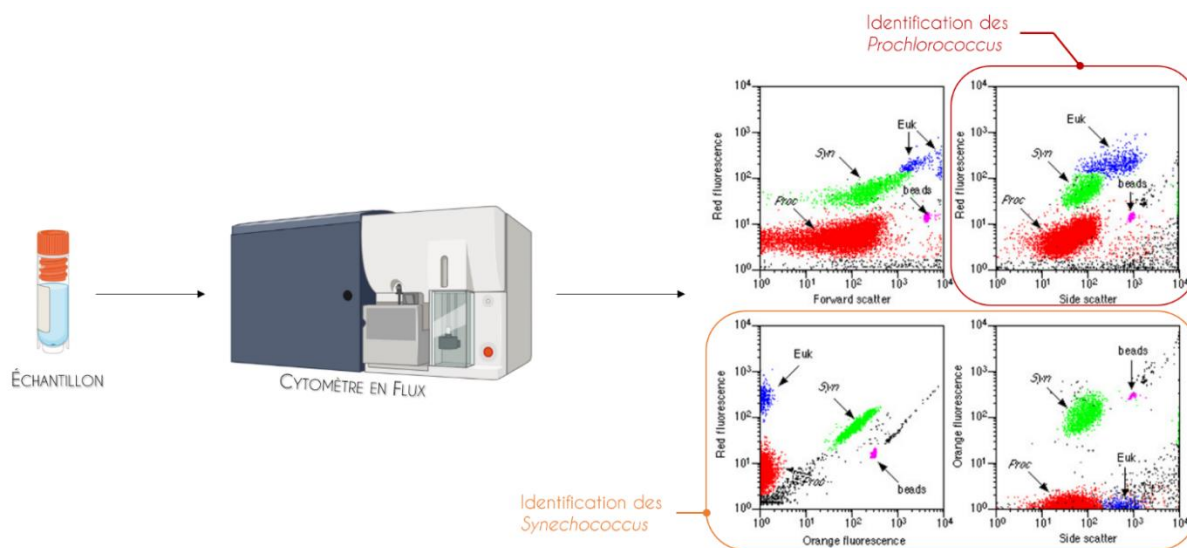
### 3.3.2.3. Concentrations en fer dissous

Les échantillons collectés pour la détermination des concentrations en fer dissous ont été prélevés et mesurés par FIA-CL suivant le protocole détaillé en **section 2** de ce chapitre.

### 3.3.3. Diversité et abondance en espèces phytoplanctoniques

#### 3.3.3.1. Diversité et abondance en picocyanobactéries

Des échantillons de 7 mL ont été prélevés quotidiennement durant l'expérience et fixés dans un mélange contenant 0,01 % de Pluronic F-68 et 0,25 % de glutaraldéhyde. Ils ont ensuite été immédiatement flash-congelé dans de l'azote liquide et stockés au -80 °C en attente de l'analyse. Les échantillons ont été analysés et traités à la Station Biologique de Roscoff par l'unité de recherche AD2M (Adaptation et Diversité en Milieu Marin) tel que décrit par [Marie et al. \(1999\)](#). Brièvement, 1 mL d'échantillon décongelé a été transféré dans un cryotube et analysé en utilisant un cytomètre en flux BD FACSCanto™ II équipé de lasers de 488 et 633 nm. Le signal a été déclenché sur la fluorescence rouge et les échantillons ont été analysés pendant 3 minutes à un débit de 100  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Les populations de *Synechococcus sp.* ont été discriminées des cellules de *Prochlorococcus sp.* de par la présence du pigment de phycoérythrine (fluorescence orange ; **Figure II-18**).



### 3.3.3.2. *Diversité et abondance en pigments photosynthétiques*

Un volume de 2,7 L a été échantillonné dans les minicosmes et filtré dans les 2 h suivant le prélèvement sur des filtres en fibre de verre GF/F de 25 mm (Whatman™ ; 0,7 µm). Après filtration, les filtres ont été transférés dans des cryotubes, congelés avec de l'azote liquide et stockés à -80 °C en attente d'analyse. Neuf mois après leur collecte, les échantillons ont été traités par la plateforme analytique SAPIGH à l'Institut de la Mer de Villefranche (IMEV, France). Les filtres ont été extraits à -20 °C durant 1 h dans une solution de méthanol de 3 mL (100 %) contenant un standard interne d'acétate de vitamine E (Sigma-Aldrich®) avant d'être broyés par sonication. Les extraits ont été clarifiés une heure plus tard par filtration sous vide et analysés dans les 24 h sur un système de chromatographie liquide à haute performance (HPLC ; Agilent Technologies® *1200 series*) complet permettant la séparation des pigments un à un.

Brièvement, cette méthode repose sur un gradient de séparation d'un mélange de méthanol (70 %) et de tétrabutylammonium (30 %) et d'une solution de méthanol pure (100 %). L'absorption des pigments a été mesurée par un détecteur à barrettes de diodes sur 450 nm, à l'exception de la chlorophylle-*a* qui a été détectée à 667 nm. La biomasse en µg L<sup>-1</sup> de chaque pigment a été calculée à partir de l'aire des pics d'absorption après correction par des standards de calibration externe et interne (acétate de vitamine E). La contribution de chaque pigment identifié a été calculée à partir de la concentration pigmentaire totale et leur interprétation taxonomique a été extraite des travaux de [Uitz et al. \(2006\)](#). Ainsi, la biomasse en haptophycées (2-20 µm), diatomées et dinoflagellés (> 20 µm) a été estimée à partir des pigments de 19'-héxanoxyfucoxanthine, fucoxanthine et péridinine, respectivement.

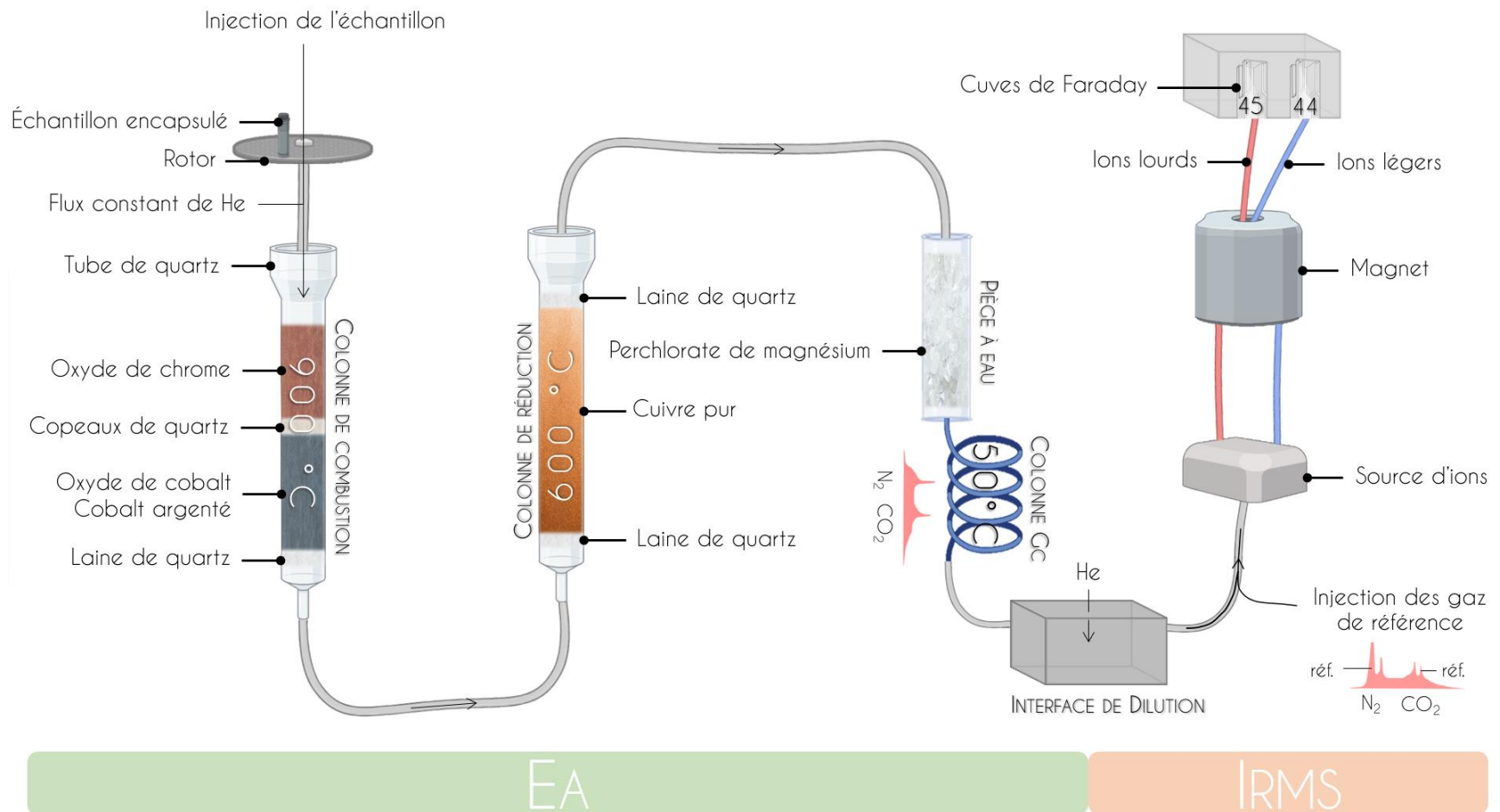


Figure II-19. Représentation schématique de l'analyse par un analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse à rapport isotopique (EA-IRMS). La partie de l'analyse traitée par l'EA est soulignée de vert tandis que la partie de l'analyse traitée par l'IRMS est soulignée d'orange.

### 3.3.4. Concentrations en carbonate organique particulaire et $\delta^{13}\text{C}$

Des échantillons de 2,7 L d'eau de mer ont été filtrés à travers des filtres GF/F de 25 mm pré-calcinés et pré-pesés. Après filtration, les filtres ont été séchés dans une étuve à 60 °C puis pesés. Peu avant l'analyse, chaque échantillon a été acidifié avec du HCl 2 N dans le but d'éliminer la matière inorganique et a été transféré dans des capsules en étain.

Les échantillons ont été mesurés par un analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse à rapport isotopique (EA-IRMS ; Vario Pyrocube-Isoprime 100, Elementar®) tel qu'illustré en **Figure II-19**. Brièvement, l'EA a converti la matière organique présente sur les filtres en  $\text{CO}_2$  à l'aide d'une combustion à 900 °C dans un environnement saturé en  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Les gaz résultants ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) ont été balayés par un courant d'hélium dans des fils de cuivre maintenus à 600 °C dans le but d'éliminer l' $\text{O}_2$  et de convertir le  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2$ . L'eau a été éliminée grâce à un piège de perchlorate de magnésium. Le  $\text{N}_2$  et le  $\text{CO}_2$  finaux ont été séparés par un chromatographe en phase gazeuse avant d'être envoyés dans une interface diluant le volume gazeux entrant dans l'IRMS. Les molécules ont ensuite été ionisées dans l'IRMS par un faisceau d'électrons avant d'être accélérées à haute vitesse vers des cuves de Faraday. La force du champ magnétique et la tension d'accélération (dépendantes du rapport  $\text{masse}/\text{charge}$  ;  $m/z$ ) déterminent la trajectoire des ions et ont permis de détecter les ions de rapport  $m/z$  égal à 44 et 45 ( $^{12}\text{CO}_2$  et  $^{13}\text{CO}_2$ , respectivement). L'aire du pic du chromatogramme finalement obtenue est proportionnelle au nombre d'ions détectés. Les résultats obtenus après analyse de ces échantillons ont permis de caractériser le POC ainsi que la signature isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ).

### 3.3.5. Matières organiques dissoutes

#### 3.3.5.1. *Matière organique dissoute fluorescente*

Les échantillons pour la matière organique dissoute fluorescente (FDOM) ont été collectés dans des flacons en verre pré-calcinés. Ils ont été filtrés juste après la collecte à travers



des filtres GF/F pré-calcinés à l'aide d'un système de filtration sous vide. Les filtrats résultants ont été transférés dans des fioles de verre ambré de 100 mL pré-calcinées et scellées de bouchons revêtus de Teflon®. Les échantillons ont été stockés au noir à -20 °C en attente de leur analyse.

Dans les trois mois suivant la collecte, les mesures de FDOM ont été effectuées avec un spectrofluoromètre F-7000 (Hitachi®) par le *Mediterranean Institute of Oceanography* (MIO). Les matrices d'excitation-émission (EEMs) ont été réalisées sur des gammes de longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{Ex}$ ) de 200-500 nm et d'émission ( $\lambda_{Em}$ ) de 280-550 nm. Les EEMs ont été corrigés en fonction des blancs, normalisés par Raman et convertis en unités de sulfate de quinine (QSU ; intensité de fluorescence). Les EEMs ont été traitées avec une analyse factorielle parallèle (PARAFAC) exécutés en utilisant la toolbox DOMFluor v1.6 fonctionnant sous MatLab® 7.10.0 (R2010a) permettant l'identification des fluorophores principaux, tel que décrit par [Ferretto et al. \(2017\)](#) et [Tedetti et al. \(2016, 2020\)](#).

### 3.3.5.2. Composés thiolés

Les échantillons destinés à l'analyse des thiols ont été filtrés au travers de cartouches Sartobran® puis collectés dans des flacons en LDPE de 125 mL. Ils ont été stockés à -20 °C dans deux sacs plastiques étanches jusqu'à leur analyse.

Peu avant l'analyse, les échantillons ont été décongelés à température ambiante, au noir. Les concentrations en thiols ont été mesurés à la *Liverpool University* en utilisant un potentiomètre Metrohm  $\mu$ Autolab de type III relié à une cellule voltammétrique équipée de trois électrodes (**Figure II-20**). L'électrode de travail était une électrode à goutte de mercure suspendue alors que l'électrode de référence était une électrode Ag/AgCl (argent/chlorure d'argent) remplie de chlorure de potassium (KCl) saturé à 3 mol L<sup>-1</sup>. L'électrode auxiliaire était, quant à elle, une tige de carbone vitreux.

La méthode voltammétrique utilisée était similaire à celle de [Pernet-Coudrier et al. \(2013\)](#). Brièvement, un aliquot d'échantillon de 10 mL a été transféré dans une cellule voltammétrique en quartz nettoyée à l'acide sous une hotte à flux laminaire et acidifié à pH 2 avec du HCl Ultrapur. La solution a été spikée avec 30  $\mu$ L de molybdène(VI) à 10 ppm et purgée avec du N<sub>2</sub> (99,9 %)

durant 5 minutes. Un potentiel de dépôt de 0 V a été appliqué pendant 150 secondes sous agitation, suivi d'un temps de repos de 5 secondes. En utilisant un mode d'impulsion différentielle, le balayage du potentiel s'étendait de 0 à -0,65 V. Les concentrations des composés ont été déterminées par ajout d'étalon de thioacétamide (TA ; Fisher Scientific) et de glutathion (GSH ; Sigma-Aldrich). Deux additions ont été faites pour chaque échantillon et chaque addition a été suivie de quatre mesures. La hauteur du pic a été mesurée à l'aide du logiciel ECDSOFT (ElectroChemical Data SOFTWARE ; [Omanović & Branica, 1998](#)).

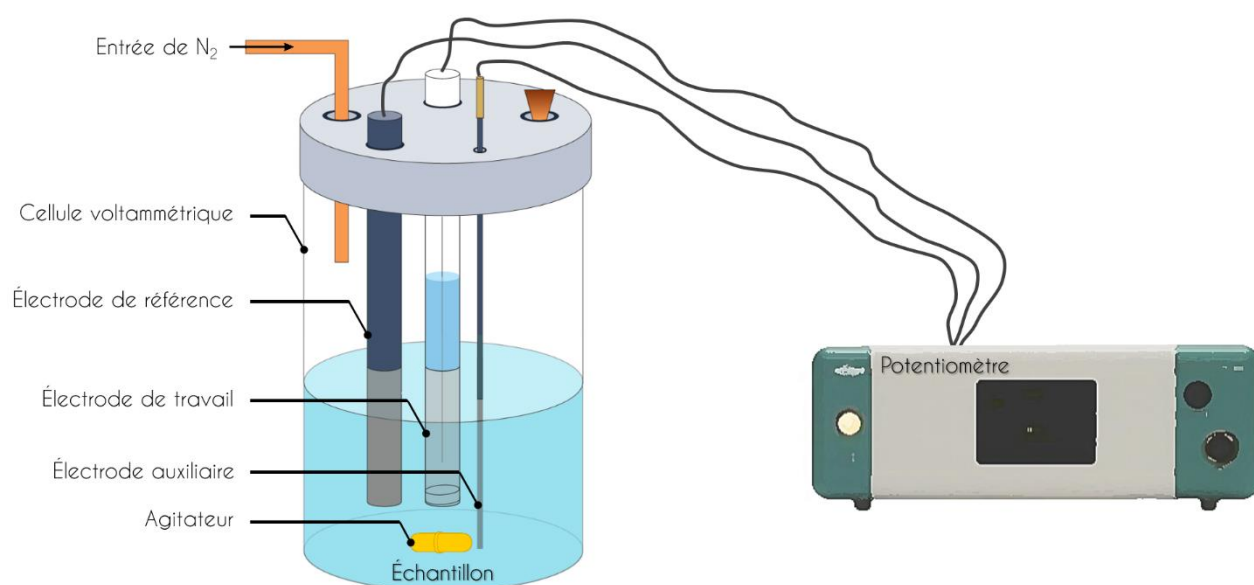


Figure II-20. Schématisation de la mesure des composés thiolés avec la cellule voltammétrique équipée des trois électrodes et reliée au potentiomètre.

### 3.3.6. Processus biologiques

#### 3.3.6.1. *Production cumulée nette de la communauté*

La production primaire nette des communautés présentes au sein de chaque minicosme a été estimée en accord avec le protocole de marquage au <sup>13</sup>C décrit par [Maugendre et al. \(2017\)](#). Les données de marquage au <sup>13</sup>C sont exprimées par la notation delta ( $\delta$ ) par rapport au standard

Vienna Peedee Belemnite (VPDB). Le rapport isotopique du carbone a été calculé pour le POC et le DIC comme suit :

$$R_{\text{échantillon}} = \left( \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{échantillon}}}{1000 + 1} \right) \times R_{VPDB} \quad (5)$$

avec  $R_{VPDB} = 0,0111797$ .

La fraction de  $^{13}\text{C}$  relative au POC et au DIC a été calculée selon la formule suivante :

$$^{13}F = \frac{R}{R + 1} \quad (6)$$

avec  $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

L'excès en  $^{13}\text{C}$  relatif au POC et au DIC a été obtenu via le calcul du  $\Delta^{13}\text{F}$  qui se résume à la soustraction de la fraction de  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon à celle de l'end-member de surface utilisée pour le mélange ( $^{13}F_{\text{échantillon}} - ^{13}F_{\text{end-member}}$ ). Les taux d'incorporation absolus ( $\mu\text{mol C L}^{-1}$ ) ont été calculés en utilisant le  $\Delta^{13}\text{F}$  via la formule issue de l'étude de [de Kluijver et al. \(2010\)](#) :

$$^{13}\text{C-POC} = \Delta^{13}F * [\text{POC}]_{\text{échantillon}} \quad (7)$$

Finalement, les concentrations en  $^{13}\text{C}$  ont été converties en POC frais total selon la formule suivante :

$$\text{Nouveau POC} = \left( \frac{\Delta^{13}F_{\text{POC}}}{\Delta^{13}F_{\text{DIC}}} \right) * [\text{POC}] \quad (8)$$

où  $\Delta^{13}F_{\text{POC}}$  et  $\Delta^{13}F_{\text{DIC}}$  réfèrent aux valeurs en excès,  $[\text{POC}]$  est la concentration de POC en  $\mu\text{mol C L}^{-1}$ .

La production cumulée nette de la communauté est finalement calculée comme suit :

$$\text{NCP-}^{13}\text{C} = \frac{\Delta \text{ nouveau POC}}{\Delta t} \quad (9)$$

où “ $\Delta$  nouveau POC” réfère aux différences de concentration en POC entre deux temps d’échantillonnage consécutifs et “ $\Delta t$ ” réfère à la différence de temps entre ces deux mêmes temps d’échantillonnage.

### 3.3.6.2. *Fixation de diazote*

Les taux de fixation de  $N_2$  ont été mesurés en utilisant la technique de bullage au  $^{15}N_2$  (Montoya et al., 1996). Cette méthode a été préférentiellement choisie dans le but d’éviter toute potentielle contamination en métaux traces ou matières organiques dissoutes (Klawonn et al., 2015), ces deux éléments ayant été démontrés comme contrôlant la fixation de  $N_2$  ou l’expression du gène *nifH* dans la région (Benavides et al., 2017 ; Moisander et al., 2012).

À chaque jour de prélèvement, des échantillons de 2,25 L ont été collectés dans des bouteilles en polycarbonate lavés à l’acide. Ils ont immédiatement été spikés avec 2 mL de  $^{15}N_2$  (98,9 %, Cambridge isotopes) puis incubés sur le pont dans des incubateurs reliés à l’eau de mer de surface. L’exposition à des irradiations spécifiques a été contrôlée à l’aide d’un écran bleu. Les incubations ont été arrêtées en filtrant la totalité du flacon d’incubation sur des filtres GF/F pré-calcinés (450 °C, 6 h). Les filtres ont ensuite été séchés dans une étuve à 60 °C pendant 24 h avant l’analyse du rapport  $^{15}N/^{14}N$  et de l’azote particulaire avec un EA-IRMS (Integra 2, SerCon Ltd) au MIO tel que décrit dans Bonnet et al. (2018).

### 3.3.7. Matériel exporté

À la fin de l’expérience, les pièges à particules ont été retirés, fermés et stockés à 4 °C au noir dans une solution de formaldéhyde (5 %) en attente de l’analyse. Les échantillons ont été traités suivant le protocole standard suivi à la “Cellule Pièges”, un service national de l’INSU-CNRS français. Après le retrait des nageurs (zooplancton), les échantillons ont été rincés trois fois dans de l’eau MilliQ afin de retirer les sels puis ont été lyophilisés. La quantité totale de matériel collectée a été pesée afin d’estimer la totalité du flux exporté. Plusieurs aliquots ont ensuite été pesés pour estimer les composants suivants : le carbone total, le POC ainsi que les éléments

majeurs (Al, Ca – calcium, Fe) et mineurs (Co, Cr – chromium, Cu, Li – lithium, Mn, Ni, Sr – strontium, Zn) exportés durant l'expérience (**Figure II-S1**).

Le carbone total a été mesuré avec un analyseur élémentaire CHN (2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer, Perkin Elmer®) sur des aliquots de 3-4 mg issus des échantillons déshydratés. Le POC a été mesuré de la même manière, après avoir éliminé le carbone inorganique par acidification avec du HCl 2N.

Les aliquots destinés à l'analyse des éléments majeurs et mineurs ont été préalablement digérés à l'acide. Ces digestions ont été effectuées sur des aliquots de 20 mg dans des fioles en Teflon® par ajout d'acides de qualité Suprapur (en suivant deux étapes : **(1)** 1 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3^-$  ; 65 %) suivi d'un mélange de **(2)** 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3^-$  (65 %) et de 500  $\mu\text{L}$  d'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$  ; 40 %). Les concentrations en éléments majeurs et mineurs ont été mesurées par ICP-OES (spectrométrie d'émission optique reliée à un plasma à couplage inductif, Perkin-Elmer® Optima 8000). L'appareil a été calibré à l'aide d'une gamme étalon réalisée à partir d'une solution standard multi-élémentaire Certipur® contenant 23 éléments (Ag – argent, Al, B – bore, Ba – baryum, Bi – bismuth, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga – gallium, In – indium, K – potassium, Li, Mg – magnésium, Mn, Na – sodium, Ni, Pb, Sr, Tl – thallium, Zn) dilués à 1000  $\text{mg L}^{-1}$  dans une solution de  $\text{HNO}_3^-$  à 5-10 %. La courbe de calibration a été réalisée sur 0-1000 ppb mais a été plus resserrée sur les premiers points (0 et 250 ppb) afin de mesurer avec précision les éléments présents en plus faibles concentrations. Plusieurs aliquots de blancs et de matériel de référence certifié (GBW 07313 : sédiment marin du Pacifique équatorial fourni par le NRCCRM – *National Research Center for Certified Reference Materials of China*) ont été digérés et analysés dans les mêmes conditions. Les blancs étaient sous ou proches des limites de détection et le pourcentage de récupération obtenu avec le matériel de référence certifié indiquait une digestion et une analyse quantitative précise pour la totalité des éléments, à l'exception du lithium, grandement surestimé (**Tableau II-4**).

Tableau II-4. Validation des mesures d'éléments majeurs et mineurs par ICP-OES (moyenne  $\pm$  écart-type) effectuées pour les échantillons de pièges des minicosmes et de particules exportées et sédimentées.

Élément	Blancs (ppb)	Récupération (%)
Aluminium	11.5 $\pm$ 1.16	100 $\pm$ 7.1
Calcium	34.9 $\pm$ 5.36	95 $\pm$ 1.9
Chromium	2.45 $\pm$ 0.32	97 $\pm$ 2.3
Cobalt	0.54 $\pm$ 0.06	88 $\pm$ 3.0
Cuivre	1.70 $\pm$ 0.08	97 $\pm$ 2.8
Fer	12.86 $\pm$ 0.87	94 $\pm$ 4.0
Lithium	5.23 $\pm$ 0.003	188 $\pm$ 8.4
Magnésium	1.45 $\pm$ 0.08	92 $\pm$ 3.4
Nickel	3.00 $\pm$ 0.83	89 $\pm$ 3.8
Plomb	<i>n.d.</i>	73 $\pm$ 5.5
Strontium	1.61 $\pm$ 0.01	92 $\pm$ 2.0
Zinc	2.24 $\pm$ 0.04	87 $\pm$ 3.2

Note. Les blancs et le matériel de référence GBW ont été déterminés par préparation de quatre échantillons traités de la même manière que les échantillons collectés durant l'expérience. Le matériel certifié GBW est un sédiment marin collecté dans la partie centrale de l'Océan Pacifique durant la campagne HY4-871 effectuée sur le N/O HAIYANG IV du *Ministry of Geology and Mineral Resources*.

## 4. Particules exportées et sédiments du fond océanique

---

### 4.1. Pièges à sédiments

L'export de particules a été étudié par le déploiement de lignes de mouillage équipées de deux pièges à sédiments PPS-5 positionnés à des profondeurs de 200 et 1000 m. Les PPS-5 sont de larges structures en forme de cylindre (36°) pouvant collecter le matériel exporté grâce à une surface de collecte de 1 m<sup>2</sup> (**Figure II-21a**). La rotation du plateau situé à la base du dispositif permet d'intégrer le matériel sur des échelles de temps prédéterminées, allant de quelques heures à plusieurs semaines ou mois. Jusqu'à 24 échantillons peuvent être collectés. Le matériel échantillonné au sein des pièges a été préservé dans une solution de formaldéhyde à 5 %. Le déploiement de ces outils a permis de caractériser l'influence de l'activité hydrothermale en termes de concentrations en métaux traces et d'impact sur la biologie sur de petites et grandes échelles spatio-temporelles.

#### 4.1.1. Déploiement sur de courtes échelles spatio-temporelles

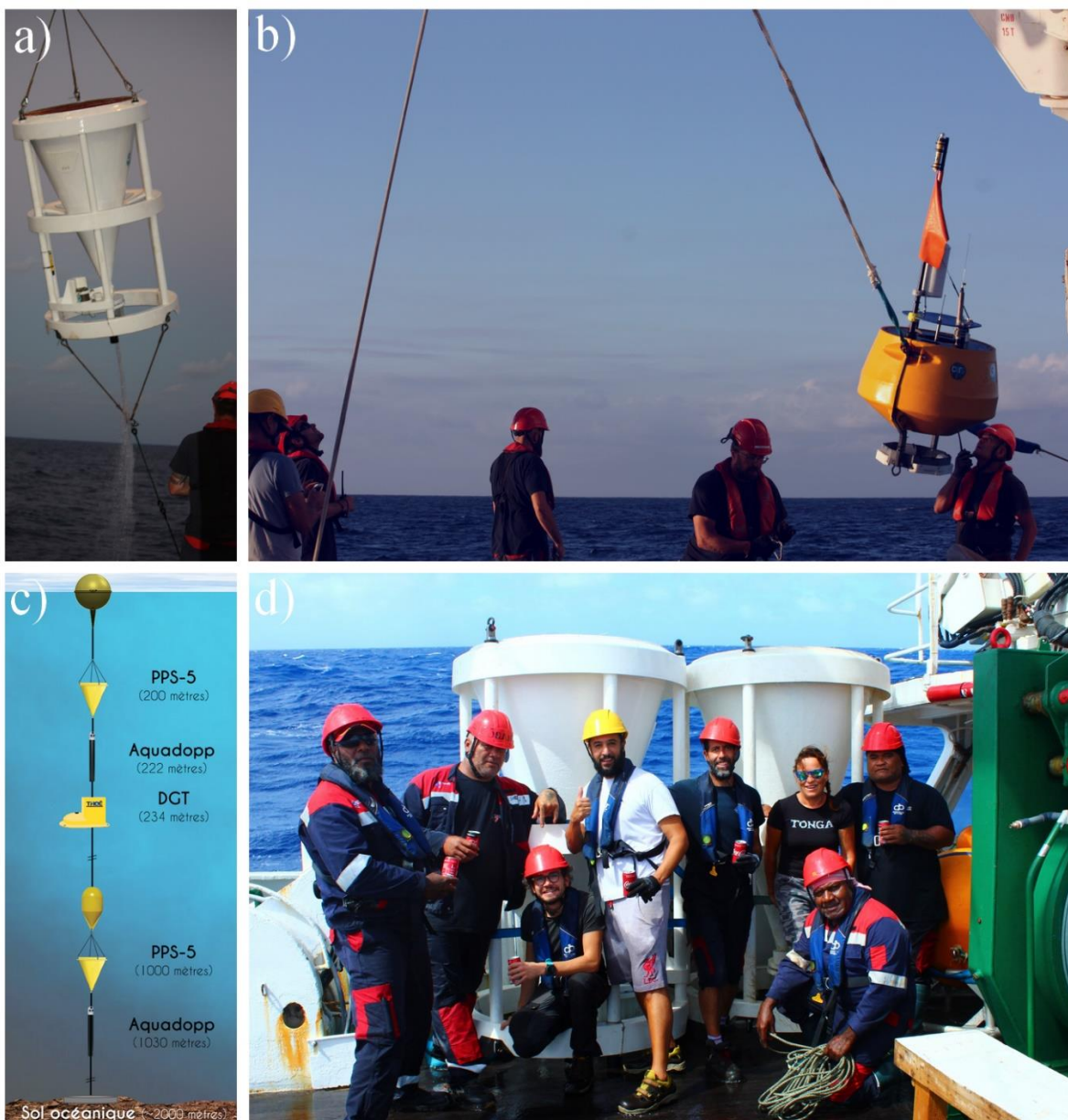
Une ligne de mouillage dérivante (**Figure II-21b**) a été déployée durant cinq et quatre jours à proximité de l'Arc des Tonga, en stations LD 5-T1 et LD 10-T1, respectivement, permettant l'intégration des particules biologiques et hydrothermales sur de petites échelles spatiales (~15 km de l'arc) et temporelles (quelques jours). Le temps d'intégration était de 24 et 23 h, respectivement. Malheureusement, en raison d'un dysfonctionnement du moteur dirigeant la rotation du plateau, aucun échantillon n'a pu être collecté à 200 m en station LD 5.

#### 4.1.2. Déploiement sur de grandes échelles spatio-temporelles

Une ligne de mouillage fixe a été déployée durant une année le long de la dorsale de Lau, en station 12, considérée comme étant à une distance suffisamment grande de l'arc pour intégrer l'effet des sources hydrothermales à l'échelle régionale. Elle a ainsi couvert l'influence de ces sources sur une large échelle spatiale (~200 km de l'arc) et temporelle (annuelle). Le temps d'intégration des particules exportées était de 14 jours. La ligne a été équipée de deux



inclinomètres (NKE S2IP) et de deux courantomètres (Nortek Aquadopp) placés à 222 et 1030 m, afin de caractériser les angles d'inclinaison de la ligne et les vitesses aux profondeurs de déploiement des pièges (**Figure II-21c**). Ce dispositif a été laissé durant une année, de novembre 2019 à octobre 2020, dans le but de suivre les variations saisonnières. La ligne de mouillage fixe a été récupérée lors de la petite campagne “TONGA RECUP” qui s’est déroulée du 25 octobre au 7 novembre 2020 sur le N/O L’ALIS (**Figure II-21d**).



**Figure II-21.** Photographies (a) du piège à sédiments PPS-5, (b) de la récupération de la ligne de mouillage dérivante et (d) de la super team de la petite campagne “TONGA-RECUP” après la récupération de la ligne fixe laissée durant une année entière dans le Bassin de Lau. En (c) est schématisée une part de l’instrumentation déployée sur la ligne de mouillage fixe. *Crédit photo* : Cécile Guieu pour la photographie (d).



## 4.2. Carottage du fond océanique

Dans le but d'intégrer l'influence des sources hydrothermales localisées le long de l'Arc des Tonga sur des échelles de temps géologiques, les sédiments du plancher océanique ont été carottés à différentes positions géographiques :

- (1) aux sous-stations T1 des stations LD 5 et 10, à proximité de l'Arc des Tonga (~15 km), au site de déploiement des lignes dérivantes ;
- (2) en station SD 12, à la position de déploiement de la ligne fixe, intégrant ainsi l'impact distal des sources hydrothermales peu profondes ;
- (3) en station SD 8, dans la gyre Pacifique Sud, servant de site de référence profond non influencé par l'activité hydrothermale.

Des carottes de sédiments ont ainsi été collectées à ces stations au moyen d'un carottier multiple MC-8/100 (Oktopus GmbH, Kiel, Allemagne) capable de prélever jusqu'à huit carottes (**Figure II-22**). Après collecte, les 16 premiers centimètres de carotte ont été coupées en tranches de 1 à 5 cm et congelées à -20 °C.

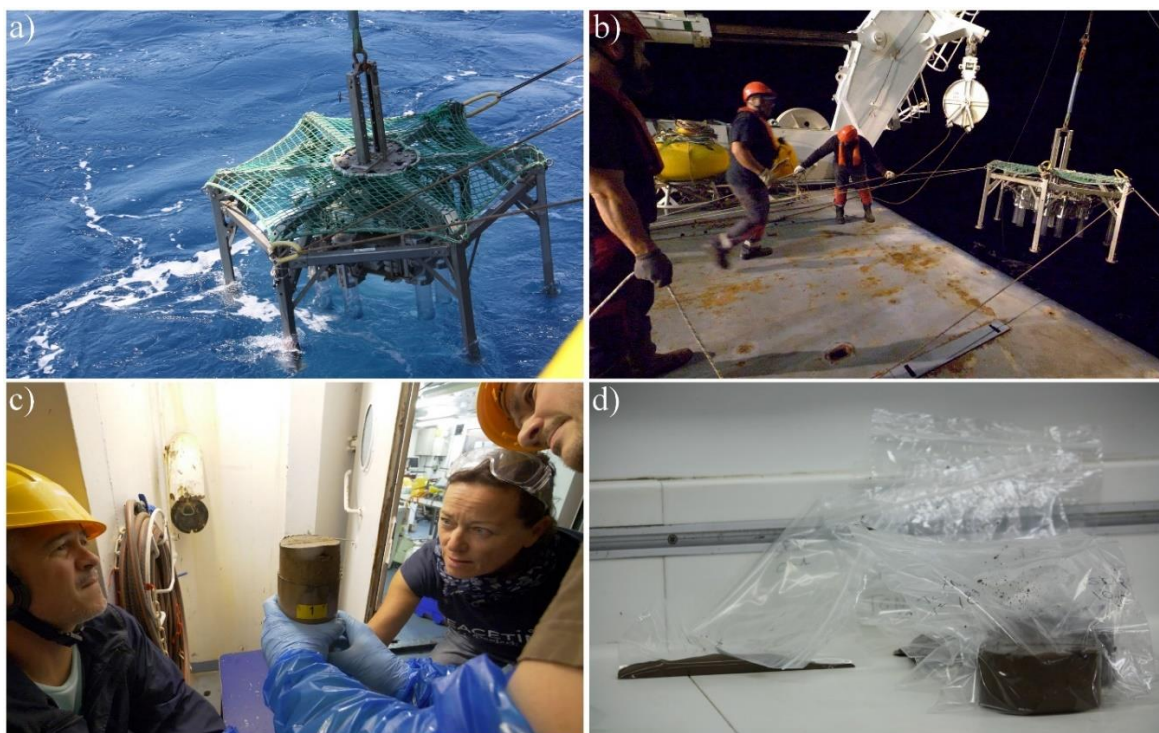


Figure II-22. Photographies (a) du carottier multiple, (b) de la périlleuse stratégie de déploiement, (c) de la collecte des carottes de sédiments et (d) des tranches faites sur les carottes sédimentaires. *Crédit photos* : Hubert Bataille (IRD) pour les photographies (b) et (c).

#### 4.2.1. Distribution de la taille des grains des sédiments du fond océanique

Afin de caractériser l'origine des particules composant les sédiments du fond océanique, la distribution de la taille des grains a été déterminée au laboratoire CEFREM (Centre de Formation et de Recherche sur les Environnements Méditerranéens). Ces analyses ont été réalisées au moyen d'un granulomètre laser MALVERN MASTERSIZE 3000 sur chaque tranche de sédiment prélevé à chaque station. Avant chaque mesure, les aliquots de sédiments ont été homogénéisés, dilués dans de l'eau distillée (dans le but d'atteindre un obscurcissement maximal de 5 à 20 %) et soumis à des ultrasons pendant 5 minutes.

Au contraire de la granulométrie en nombre, où chaque particule a la même importance, la granulométrie laser est une technique dite "en mesure". Dans ce cas de figure, les particules ont une influence proportionnelle à la mesure considérée, ici le volume. La distribution en volume a l'avantage de faire apparaître les particules plus grossières avec un poids nettement supérieur alors que la distribution en nombre peut les rendre négligeables (Gatumel, 2019). Par exemple, alors qu'une distribution en volume va considérer qu'un volume de particules de 10  $\mu\text{m}$  a un poids 1000 fois supérieur à celui d'une sphère de 1  $\mu\text{m}$ , une distribution en nombre va les sous-estimer (Figure II-23).

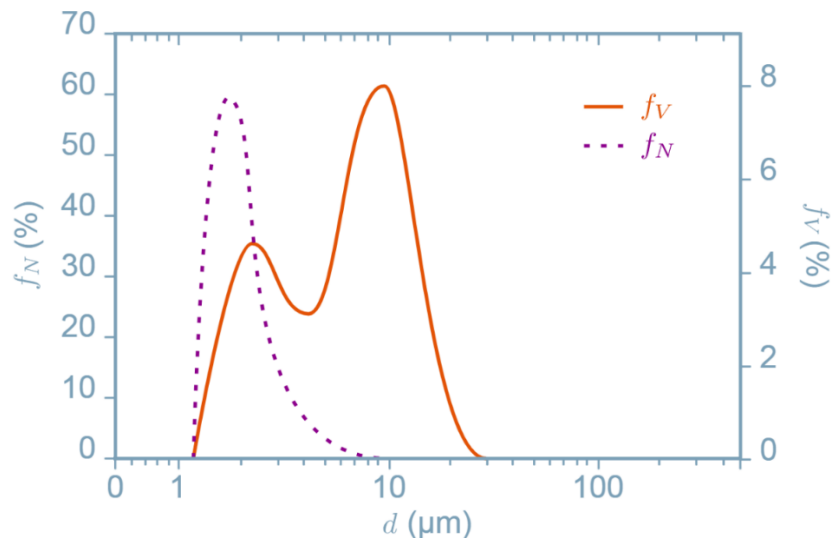


Figure II-23. Distributions d'un même échantillon en nombre ( $f_N$ ) et en volume ( $f_V$ ) de particules.

#### 4.2.2. Taux d'accumulation des sédiments du fond océanique

Les taux d'accumulation des sédiments ont été déterminés dans les carottes sédimentaires au laboratoire EPOC sur les différentes tranches de sédiments lyophilisés issus de chaque station. La méthode de datation choisie repose sur le traceur  $^{210}\text{Pb}$ , un produit de désintégration naturel du  $^{226}\text{Ra}$  (radium) ayant une demi-vie de 22,3 ans (Roth & Poty, 1985). Cette méthode est basée sur la mesure de l'activité excédentaire du  $^{210}\text{Pb}$  (i.e., excès de  $^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$ ), cet isotope étant rapidement incorporé dans les sédiments, par scavenging ou via les dépôts atmosphériques, en raison de sa forte affinité pour la matière particulaire. Cet excédent de  $^{210}\text{Pb}$  se désintègre au fur et à mesure de son enfoncement dans le sédiment, de manière équivalente au cours du temps, conformément à sa demi-vie connue (Schmidt et al., 2014). Les activités de  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{226}\text{Ra}$  ont été déterminées en utilisant un spectromètre gamma de haute efficacité et à faible bruit de fond CANBERRA (Schmidt et al., 2014).

En considérant un flux et un taux d'accumulation constants dans les sédiments, les taux d'accumulation des sédiments ont pu être dérivés (Robbins & Edgington, 1975).

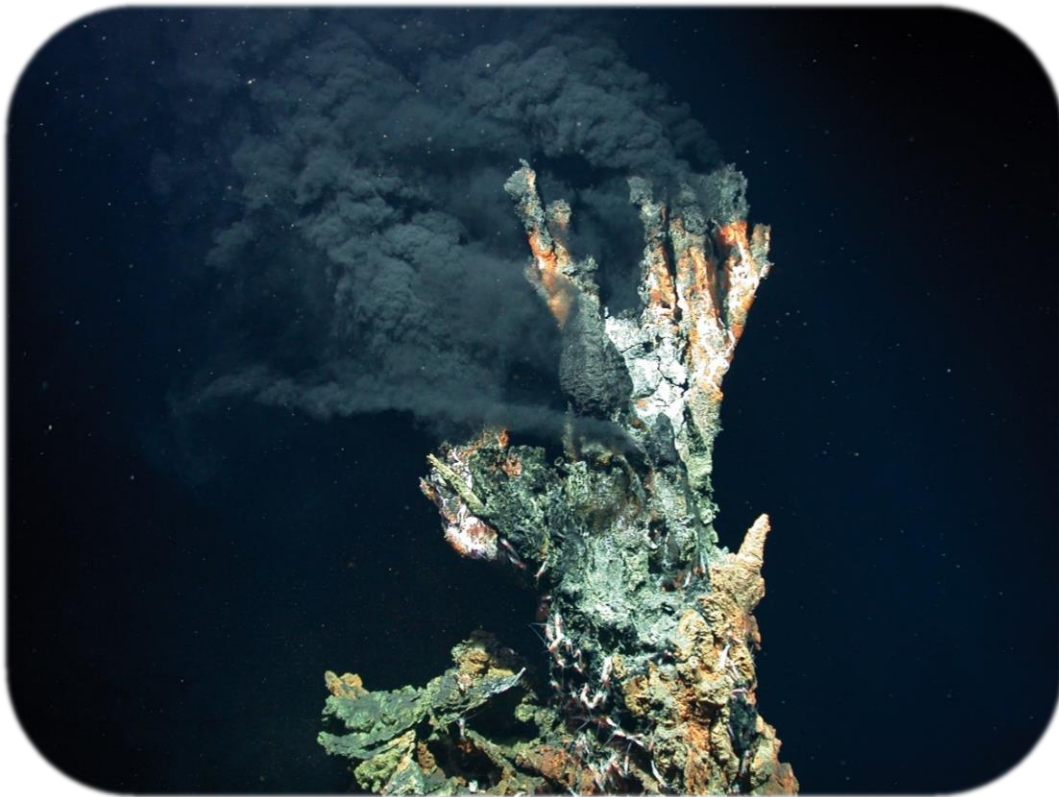
### 4.3. Caractérisation du matériel exporté et sédimenté

Le matériel collecté dans les pièges à sédiments a été traité selon le protocole de la “Cellule Pièges” précédemment décrit en [section 3.3.7](#). Les tranches de carottes du fond océanique échantillonnées ont été décongelées et lyophilisées. Les échantillons de pièges à sédiments et de carottes sédimentaires ont ensuite été divisés en plusieurs aliquots d’environ 15-20 mg pour les diverses analyses décrites en [section 3.3.7](#) (carbone total, POC, métaux). Le Pb a toutefois été rajouté à la liste des métaux analysés par ICP-OES ([Tableau II-4](#)). Les contenus en silice biogénique (BSi) et lithogénique (LSi) au sein des particules exportées et sédimentées ont également été déterminés. Ces analyses ont été effectuées suivant le protocole exact décrit par [Mosseri et al. \(2005\)](#). Pour chaque aliquot, la BSi a été dissoute par une digestion de 5 h au NaOH à 95 °C, puis la LSi a été extraite du même aliquot par une digestion de 48 h au HF à température ambiante. Après chacune de ces digestions, les concentrations en acide silicique dissous ont été déterminées avec un spectrophotomètre UV-Vis (Analytikjena® Spector 250 plus) selon [Nelson et al. \(1989\)](#).



# Chapitre III. Origine du fer dissous et processus impactant sa distribution dans le Pacifique Sud-Ouest

Site hydrothermal Logatchev (MARUM)



*“La science chemine en zig-zag vers ce que l'on espère être la vérité ultime.”*

**Brian Greene**



# 1. Présentation de l'étude

---

Comme détaillé dans la **section 1** du **Chapitre I**, un point chaud de fixation de  $N_2$  a été détecté dans le Pacifique Sud-Ouest (Bonnet et al., 2017). Le succès de la diazotrophie repose sur les concentrations non limitantes de fer dissous présentes dans la couche photique de la région (Guieu et al., 2018). **Toutefois, bien qu'il ait été suggéré que ce fer provienne de sources hydrothermales peu profondes, cette hypothèse n'a jamais été confirmée.**

L'objectif de la présente étude était d'identifier la ou les source(s) de fer responsable(s) des fortes concentrations mesurées dans la couche photique du Bassin de Lau et de mettre en lumière les processus influençant sa distribution. Pour ce faire, les concentrations en fer dissous ont été mesurées le long d'un transect s'étendant de la Nouvelle-Calédonie jusqu'à la frontière ouest de la gyre Pacifique Sud (~6100 km). Après identification des masses d'eau sur la base des propriétés hydrographiques (anomalie de densité potentielle, salinité, oxygène, concentrations en nutriments) observées le long du transect de la campagne, une analyse multiparamétrique optimale étendue (eOMP) a été effectuée dans le but d'obtenir la distribution en fer résultant uniquement du transport des masses d'eau d'origine lointaine, c'est-à-dire, en absence de sources locales. En soustrayant la distribution de fer mesurée à cette distribution "contrôle", la résultante provenant des sources locales a pu être obtenue. Finalement, un modèle en boîte simplifié a été développé pour estimer le devenir du fer (stabilisation *versus* perte) à petite échelle, en lien avec les différents puits pouvant influencer sa distribution.



2. *Dissolved iron patterns impacted by shallow hydrothermal sources along a transect through the Tonga-Kermadec Arc*

---

L'article ci-après a été publié en juillet 2022 dans le volume 36 de la revue *Global Biogeochemical Cycles* (DOI : [10.1029/2022GB007363](https://doi.org/10.1029/2022GB007363)).

# *Dissolved iron patterns impacted by shallow hydrothermal sources along a transect through the Tonga-Kermadec Arc*

Chloé Tilliette<sup>1</sup>, Vincent Taillandier<sup>1</sup>, Pascale Bouruet-Aubertot<sup>2</sup>, Nicolas Grima<sup>3</sup>, Christophe Maes<sup>3</sup>, Maryline Montanes<sup>1</sup>, Géraldine Sarthou<sup>4</sup>, Maria-Elena Vorrath<sup>5</sup>, Veronica Arnone<sup>6</sup>, Matthieu Bressac<sup>1</sup>, David Gonzalez-Santana<sup>4</sup>, Frédéric Gazeau<sup>1</sup> et Cécile Guieu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, Sorbonne Université, CNRS, Villefranche-sur-Mer, France

<sup>2</sup>Laboratoire d'Océanographie et de Climatologie par Expérimentation et Approche Numérique, Sorbonne Université, CNRS, IRD, Paris, France

<sup>3</sup>Laboratoire d'Océanographie Physique et Spatiale (LOPS, UMR 6523), University Brest, CNRS, IRD, Ifremer, IUEM, Brest, France

<sup>4</sup>University Brest, CNRS, IRD, Ifremer, LEMAR, Plouzane, France

<sup>5</sup>Alfred Wegener Institute, Helmholtz Centre for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany

<sup>6</sup>Instituto de Oceanografía y Cambio Global, IOCAG, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, ULPGC, Telde, Spain

**Keywords:** dissolved iron, eOMP, hydrothermal sources, Western Tropical South Pacific, biogeochemical processes, iron cycle

## **Key Points:**

- Shallow hydrothermal plumes are not transported over long distances, in contrast to what has been previously reported for deep plumes
- Specific surface ocean conditions and chemical processes are primarily responsible for the low dispersion of shallow hydrothermal iron
- Nevertheless, the cumulative impact of multiple sources along the Tonga arc could fertilize the entire Lau Basin with dissolved iron

## 2.1. Abstract

In the Western Tropical South Pacific, a hotspot of dinitrogen-fixing organisms has been identified. The survival of these species depends on the availability of dissolved iron (DFe); however, the source of this DFe is still unclear. DFe was measured along a transect from 175°E to 166°W near 19-21°S. The distribution of DFe showed high spatial variability: low concentrations ( $\sim 0.2 \text{ nmol kg}^{-1}$ ) in the South Pacific gyre and high concentrations (up to  $50 \text{ nmol kg}^{-1}$ ) west of the Tonga arc, indicating that this arc is a clear boundary between iron-poor and iron-rich waters. An optimal multiparameter analysis was used to distinguish the relative importance of physical transport relative to non-conservative processes on the observed distribution. This analysis demonstrated that the shallow hydrothermal sources present along the Tonga-Kermadec arc are responsible for the high concentrations observed in the photic layer. Nevertheless, in contrast to what has been observed for deep hydrothermal plumes, our results highlighted the rapid decrease in DFe concentrations near shallow hydrothermal sources. This is likely due to a shorter residence time of surface water masses combined with several biogeochemical processes at play (precipitation, scavenging, biological uptake, photoreduction). This study clearly highlights the role of shallow hydrothermal sources on the DFe cycle within the Tonga-Kermadec arc where a strong link to biological activity in surface waters can be assessed, despite the small but significant fraction of DFe ultimately stabilized. It also emphasizes the need to consider the impact of these sources for a better understanding of the global iron cycle.

## 2.2. Introduction

Iron (Fe) is the fourth most abundant element in the Earth's crust (about 6.7 wt.%; Rudnick & Gao, 2003) but it is present at sub-nanomolar concentrations in seawater ( $< 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>; Johnson et al., 1997). Yet, Fe is a key micronutrient for the growth and metabolism of all living organisms and especially phytoplankton for which it is essential for the proper functioning of the photosynthetic system (Behrenfeld & Milligan, 2013; Raven et al., 1999). Consequently, Fe has a direct influence on primary production (Martin et al., 1994; Sunda & Huntsman, 1995) and thus plays an important role on carbon export and sequestration in the ocean interior (Martin, 1990). Numerous natural fertilization studies have investigated the importance of iron, primarily in the Southern Ocean (Blain et al., 2007; Pollard et al., 2007), and have reported enhanced primary production rates and particulate organic carbon (POC) export efficiencies, which may influence the biological carbon pump (Morris & Charette, 2013). In the context of climate change (IPCC, 2021), characterizing the elements governing the efficiency of this pump is of great interest. Due to its importance, the number of dissolved Fe (DFe) concentration measurements has increased impressively in recent years thanks to the GEOTRACES program (<https://www.geotraces.org/>), particularly in the deep ocean. However, there is still a lack of data for some key ocean regions, such as the Western Tropical South Pacific (WTSP) Ocean.

The WTSP Ocean (160°E to 160°W) has recently been identified as a hotspot of dinitrogen (N<sub>2</sub>) fixation with some of the highest rates recorded in the global ocean (Bonnet et al., 2017). Diazotrophy is a process favored in phosphorus-rich, nitrogen-poor waters, that fuels the ocean with new nitrogen, helping to maintain ocean productivity and carbon sequestration (Caffin et al., 2018). This region is characterized by two biogeochemical subregions separated by the Tonga-Kermadec arc: (1) the South Pacific gyre located east of the arc and characterized by low N<sub>2</sub> fixation rates ( $\sim 85$   $\mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) despite sufficient phosphate availability ( $0.11$   $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; Moutin et al., 2008), and (2) the Melanesian archipelago together with the Lau Basin located west of the arc and characterized by high N<sub>2</sub> fixation rates ( $\sim 631$   $\mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ; Bonnet et al., 2018). This spatial decoupling of N<sub>2</sub> fixation has been attributed to the alleviation of DFe limitation in the Melanesian archipelago (up to  $60$   $\text{nmol L}^{-1}$  in the photic layer; Guieu et al., 2018) in contrast to the DFe-poor waters of the South Pacific gyre (Bonnet et al., 2008; Mills et al., 2004), with the Tonga-Kermadec arc acting as a barrier separating these two biogeochemical provinces.

The question of the iron origin in the WTSP Ocean remains however open. Multiple external sources of iron may be good candidates to explain iron availability in Melanesian waters. These sources include potential sediment-derived iron inputs in the shallower waters of the arc, especially near the islands (Dutheil et al., 2018; Homoky et al., 2016; Raapoto et al., 2019). Similarly, the WTSP Ocean is surrounded by numerous ferromagnesian islands that may supply many terrigenous nutrients, including iron, through runoff from island slopes (Shiozaki et al., 2014). Other good candidates are atmospheric iron inputs emitted from the many subaerial volcanoes hosted by the WTSP Ocean. However, these were quantified during the OUTPACE cruise (Moutin & Bonnet, 2015) and Guieu et al. (2018) stated that they were too low to explain the DFe concentrations measured in the region. Another possibility is that DFe may be supplied by water masses of remote origin entering this region (Mahadevan, 2016), therefore the role of physical transport must be also considered. Finally, deep mid-ridge hydrothermal sources are known to be major sources of DFe for the deep ocean (German et al., 2016). Hydrothermal inputs are also documented at much shallower depths in the region (Massoth et al., 2007) and the hypothesis that the high DFe concentrations measured in the WTSP photic layer (0-150 m) come from shallow hydrothermal sources was proposed by Guieu et al. (2018). The latter two hypotheses appear to be the most compelling and will be explored in detail in this work.

To understand the sources and sinks affecting the DFe distribution in the WTSP Ocean, we first present the DFe concentrations measured along a 6100 km transect near ~20 °S (Guieu & Bonnet, 2019; **Figure III-1a**). We then introduce the theoretical distribution of DFe using a water mass analysis. The anomalies between theoretical and measured DFe concentrations are then discussed to highlight the potential hydrothermal origin of DFe in the Lau Basin. Finally, the different processes involved are discussed to explain the longitudinal evolution of DFe within the study transect.

## 2.3. Materials and Methods

### 2.3.1. Oceanographic campaign presentation and sampling

The present study was conducted as part of the TONGA cruise (Gppr14; [Guieu & Bonnet, 2019](#)) that took place onboard the R/V L'ATALANTE from 31 October to 5 December 2019, along a transect extending from New Caledonia to the western end of the South Pacific gyre. This 6100 km-long transect allowed the characterization of two biogeochemical zones of the region separated by the Tonga-Kermadec arc (**Figure III-1**). The objective of the cruise was to investigate the impact of shallow hydrothermal inputs on biogeochemical cycles, particularly trace metal cycles, downward export, and planktonic communities.

*Investigated stations.* Two types of stations were sampled: **(a)** nine short-duration stations (SD 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 11 and 12) dedicated to biogeochemical sampling through water column vertical casts, **(b)** two long-duration stations (LD 5 and 10) dedicated to the study of the impacts of hydrothermal fluids from two identified shallow sources along a short ~17 km transect including 5 sub-stations, named from T5 to T1, with T5 being the closest to the hydrothermal source. For these two long-duration stations, hydrothermal sources were detected from the acoustic anomalies (see **Figure III-S2**) on small caldera-like structures using a multibeam echosounder (hull-mounted EM-710 echosounder of R/V L'ATALANTE, operating at a frequency of 70 to 100 kHz for depths < 1000 m). The two T5 substations were positioned where the highest acoustic anomalies were recorded and the calderas of LD 5 and 10 were identified at 200 and 300 m, respectively. Both for LD 5 and LD 10, "T1" substations were positioned west of "T5" (consistent with the main surface current direction) as soon as the seafloor was at ~2000 m (allowing the deployment of a drifting mooring line). Between T1 and T5, additional stations were staged to investigate the longitudinal impact of hydrothermal fluids released from T5. Following the eruption of New Late'iki (i.e., Metis Shoal; 19.18 °S, 174.87 °W) one month prior to the cruise (a submarine volcano that turned into an island; [Plank et al., 2020](#)), an additional substation "Proxnov" located further north of this site (15 km from LD 10-T5) was studied as part of LD 10.

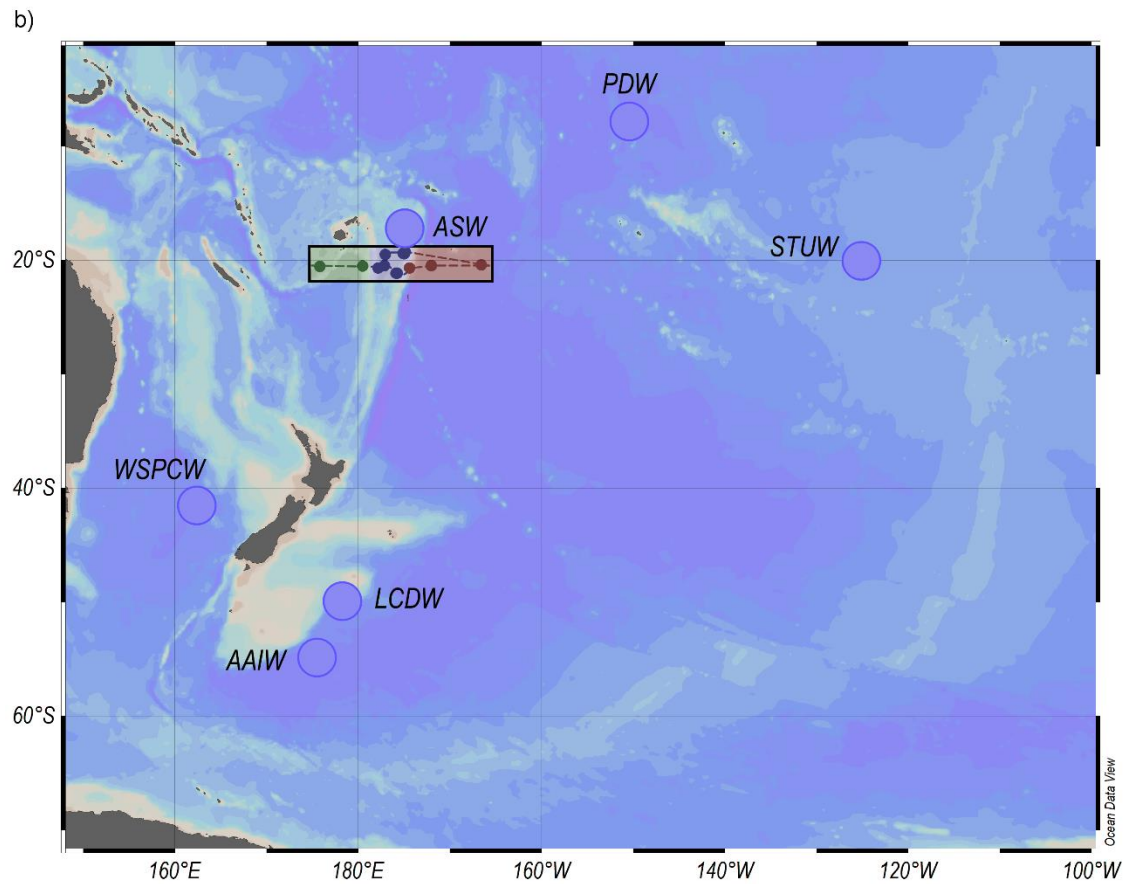
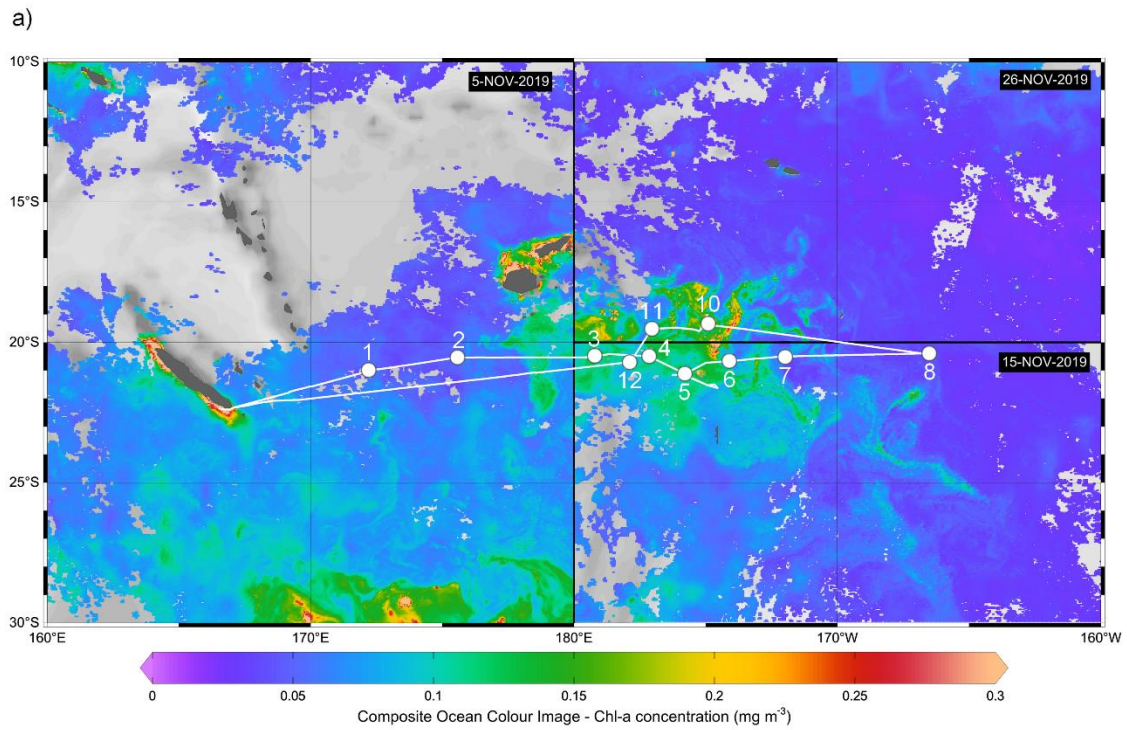


Figure III-1. (a) Transect of the cruise superimposed on surface chlorophyll-a concentrations ( $\text{mg m}^{-3}$ ). Different oceanic regions were occupied during the cruise: Melanesian waters including short duration (SD) stations 1, 2 and 3,



Lau Basin including SD 4, 11 and 12 as well as long duration (LD) stations 5 and 10, and the South Pacific gyre including SD 6, 7 and 8. Within each subregion are represented the chlorophyll-a concentrations observed over three time periods corresponding to the mean date of occupancy: 5 November 2019 for the western part of the transect, 15 November for the southeastern part and 29 November for the northeastern part. **(b)** Bathymetric map of the South Pacific Ocean showing the transect of the cruise (small dots) and the location at which the end-members were defined (large blue dots). The frames around the transect represent the different subregions studied during the cruise: green for the Melanesian waters, blue for the Lau Basin and red for the South Pacific Gyre. Higher resolution bathymetric maps focusing on the cruise transect and including the two smaller transects conducted at the long-duration stations LD 5 and LD 10 are available in **Figure III-S1**. See **Table III-1** for end-members acronyms.

*CTD sampling.* Temperature, conductivity (salinity), pressure (depth) and dissolved oxygen vertical profiles were obtained using a rosette-mounted CTD SeaBird SBE 911 Plus sensor. At each station, conventional CTD casts were conducted to sample for inorganic nutrients using a rosette equipped with 24 Niskin bottles (12 L) and trace-metal clean rosette (TMR) casts were performed for dissolved and particulate trace metal sampling (see **Section 2.3.2**). A total of 398 samples were collected for DFe analyses. Inorganic nutrients (nitrate:  $\text{NO}_3^-$ , phosphate:  $\text{PO}_4^{3-}$  and silicate:  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) were measured as detailed in [Bonnet et al. \(2018\)](#).

*Autonomous platforms.* Several autonomous instruments were deployed during the cruise at stations LD 5-T1 and T5, SD 11 and SD 12. Drifter observations were thus possible at the surface (0-15 m) through the deployment of Surface Velocity Program (SVP) drifters with the following WMO-id at stations SD 12 (5501635, 5501636, 5501637, 5501638 and 5501639), LD 5-T1 (4101779, 4402504, 5102720, 5102721 and 6301680) and LD 5-T5 (5501630, 5501631, 5501632, 5501633 and 5501634; <http://www.coriolis.eu.org/Data-Products/Data-Delivery/Data-selection>) and at depth (1000-1500 m) through the deployment of deep Argo autonomous floats (<https://fleetmonitoring.euro-argo.eu/dashboard>) at stations LD 5-T1 (6903025), LD 5-T5 (6902985), SD 11 (6902989) and SD 12 (6902927). The short trajectory (5 days, 0-1000 m) of the drifting mooring line deployed at LD 5-T1 could also be observed.

### 2.3.2. Dissolved iron measurements

All handling was performed under ultra-clean conditions ([Bruland et al., 1979](#)) following the guidelines established by the GEOTRACES cookbook ([Cutter et al., 2017](#)).

*Preparation of the sampling material.* All collecting material used was previously washed following a rigorous procedure. Nalgene<sup>®</sup> 60 mL low-density polyethylene (LDPE) bottles were



first immersed in a surfactant bath (2% v/v, Decon™) for one week before being rinsed 3-times with MilliQ water (resistivity > 18.5 MΩ cm<sup>-1</sup>). Bottles were then immersed in a Suprapure hydrochloric acid solution (HCl, Supelco®; 10% v/v) for one month before being rinsed again 3-times with MilliQ water. Vials were finally one-third filled with 1% v/v Ultrapure HCl (Supelco®) and stored double-bagged pending use.

*Sampling and storage of seawater samples.* During the cruise, seawater samples were collected using GO-FLO bottles mounted on a TMR (General Oceanics Inc., Model 1018 Intelligent Rosette) attached to a 6 mm Kevlar line. Immediately after recovery, the rosette was transferred into a clean container for sampling. Bottles were pressurized with 0.2 μm-filtered nitrogen (Air Liquide®) allowing in-line filtration using an acid-cleaned 0.45 μm polyethersulfone filter (Supor®). Acid-cleaned bottles were rinsed 3-times with sampled seawater before final collection. Collected samples were acidified to pH ~1.7 with Ultrapure HCl (0.2% v/v, Supelco®) within 24 h of collection and stored double-bagged pending analysis.

*Dissolved iron analysis in seawater.* Samples for DFe were analyzed in a clean room by flow injection and chemiluminescence detection (FIA-CL) at the Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, as described by [Blain et al. \(2008\)](#) and adapted from the protocol originally described by [Obata et al. \(1993\)](#). Some improvements have been made compared to the last protocol. First, a new 8-hydroxyquinoline (8-HQ) resin was produced according to the protocol of [Landing et al. \(1986\)](#) where 8-HQ was immobilized on Fractogel TSK HW75-F (Tosoh Biosciences). The column was manufactured as described by [Bowie et al. \(1998\)](#) (i.e., the resin was placed in a rigid Teflon™ tube and isolated with clean quartz wool). Prior to each analysis day, two successive purifications of luminol on the 8-HQ resin were performed first on the pure luminol solution and then on the diluted solution. In addition, storage of the luminol solution in an opaque package significantly improved its shelf life and dosage reproducibility. Finally, the occasionally observed loss of sensitivity was resolved thanks to a 15-minute diluted aqua regia flush (0.16 M HNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 0.6 M HCl) performed every two analysis days to remove organics likely accumulated in the 8-HQ system that could not be eliminated by HCl alone.

Apart from these points, the method remained the same as in [Blain et al. \(2008\)](#). Briefly, the analysis was performed in a closed circuit, which implied no external manipulation and minimized contamination risk. All tubes used in the analytical system were made of Teflon™

except the Tygon™ tubes used for the peristaltic pump. Since 8-HQ selectively chelates DFe at pH 5, the pH of the samples was adjusted to 5 by adding Ultrapure ammonia (20-22%, Ultrex II, J.T. Baker©) and a 3-times purified ammonium acetate buffer. Samples were then pre-concentrated on an 8-HQ chelating resin for 120 s. The chelated DFe was eluted with Suprapure HCl (0.7 M) and mixed with luminol (0.74 M), ammonia (1 M) and hydrogen peroxide (0.7 M). The luminescent reaction product was detected by a photomultiplier at the end of the circuit. Given the wide range of measured DFe concentrations ([DFe]), the calibration curves were adapted to measure [DFe], up to 2 nmol L<sup>-1</sup> for most samples. The DFe-rich samples were diluted up to 1:20 depending on the concentration in a poor-DFe seawater collected at SD 8 also used as an in-house standard (DFe = 0.38 ± 0.03 nmol L<sup>-1</sup>, n = 26). The final concentration of those diluted samples did not exceed 5 nmol L<sup>-1</sup> and a 0-5 nmol L<sup>-1</sup> calibration curve was used in that case.

*Validation of the measurements.* Analytical blanks (i.e., reagent and manifold), calibration lines, and reference material values were determined each analysis day and are reported in Table S1. The mean analytical blank, calculated from the daily determinations with MilliQ water (n = 19), was 21 ± 22 pmol L<sup>-1</sup> and the detection limit (i.e., three times the standard deviation on the manifold blank divided by the calibration slope) was 16 ± 7 pmol L<sup>-1</sup>. Each sample was analyzed in triplicate. Method accuracy was evaluated daily by analyzing the GEOTRACES Surface (GS) seawater standard after each calibration and every 5-10 samples to validate measurements and monitor analytical stability. An in-house standard, whose concentration was previously determined by repeated analyses (n = 26) cross-calibrated with the GS standard, was also measured with the samples as an additional quality control. GS standard analyses for DFe averaged 0.510 ± 0.046 nmol L<sup>-1</sup> (n = 24) which compares well with community consensus concentrations of 0.546 ± 0.046 nmol L<sup>-1</sup>. It has to be noted that additional verifications were performed to ensure the accuracy and reproducibility of the method and are reported in **Table III-S1**. All volumetric concentrations were converted to nmol kg<sup>-1</sup> based on temperature and salinity data measured at each station and sampling depth.

### 2.3.3. Water mass analysis

An optimum multiparameter analysis (OMP) was used to resolve the water mass structure along the cruise transect (Tomczak, 1999) and subsequently to assess DFe anomalies. This

method determines an optimal least-squares solution of a linear model of mixing equations to solve the contribution of selected water masses (i.e., end-members) as a function of a range of hydrographic parameters. In the equational system, the end-member contributions are used as variables and the hydrographic properties as parameters. In this work, the available parameters are temperature (T), salinity (S), concentrations of dissolved oxygen ( $O_2$ ), nitrate ( $NO_3^-$ ), phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) and silicic acid ( $Si(OH)_4$ ). However, the system is solved by assuming that all parameters are conservative (i.e., there is no sink or source in the ocean interior). This is not acceptable in our case as the selected end-members (see **Section 2.3.3.3**) are distributed throughout the South Pacific where nutrients may be consumed through biological uptake and produced through organic matter remineralization and are, by definition, non-conservative. To account for these biogeochemical processes, an extended OMP (eOMP) was performed using the quasi-conservative parameters NO, PO and SiO for which remineralization or biological uptake have no effect (Broecker, 1974):

$$PO = [O_2] + R_{O_2/P} * [PO_4^{3-}] \quad (1)$$

$$NO = [O_2] + R_{O_2/N} * [NO_3^-] \quad (2)$$

$$SiO = [O_2] + R_{O_2/Si} * [Si(OH)_4] \quad (3)$$

where  $R_{O_2/P}$ ,  $R_{O_2/N}$  and  $R_{O_2/Si}$  are the Redfield ratios that estimate the number of  $O_2$  moles consumed for 1 mole of  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$  and  $Si(OH)_4$  released during the process of organic matter remineralization, respectively. We assumed a  $R_{O_2/P} = 155$  (Anderson & Sarmiento, 1994),  $R_{O_2/N} = 9.68$  (Broecker, 1974; Peters et al., 2018) and  $R_{O_2/Si} = 10.33$  (Redfield et al., 1963). This led to the following constraint equations:

$$x_1T_1 + x_2T_2 + \dots + x_nT_n = T_{sample} + \varepsilon_T \quad (4)$$

$$x_1S_1 + x_2S_2 + \dots + x_nS_n = S_{sample} + \varepsilon_S \quad (5)$$

$$x_1PO_1 + x_2PO_2 + \dots + x_nPO_n = PO_{sample} + \varepsilon_{PO} \quad (6)$$

$$x_1NO_1 + x_2NO_2 + \dots + x_nNO_n = NO_{sample} + \varepsilon_{NO} \quad (7)$$

$$x_1SiO_1 + x_2SiO_2 + \dots + x_nSiO_n = SiO_{sample} + \varepsilon_{SiO} \quad (8)$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1 + \varepsilon_x \quad (9)$$

$$x_i \geq 0 \quad (10)$$

where  $x_n$  denotes the contribution of the  $n$ th end-member and  $\varepsilon$  refers to residual values that account for both measurement error and uncertainty in the assignment of end-member properties.

### 2.3.3.1. *Overdetermined system*

The eOMP must be realized as an overdetermined system, which means that the number of end-members must be strictly inferior to the number of parameters. We defined six end-members contributing to the cruise transect (see **Section 2.3.3.3**) but only five parameters were available (T, S). The transect was therefore divided into two vertical domains in which the eOMP was performed independently, as it has been done in previous studies (e.g., [Artigue et al., 2020](#); [Fitzsimmons et al., 2016](#)): **(1)** an upper domain comprising depths from 100 to 1000 m (density from 23.8 kg m<sup>-3</sup> to 26.8 kg m<sup>-3</sup>), and **(2)** a lower domain comprising depths from 1000 m to the seafloor (> 26.8 kg m<sup>-3</sup>). The eOMP was performed using the OMP v2.0 MatLab package developed by Johannes Karstensen and Matthias Tomczak (<https://omp.geomar.de/>).

### 2.3.3.2. *Upper layer inclusion*

To consider depths including shallow sources (0-200 m) in the analysis although the parameters (NO, PO, SiO) could not be considered as conservative due to potential biological uptake, an artifactual water mass called Artifactual Surface Water (ASW) was created using salinity data obtained during the cruise at ~100 m. The surface layer part included in eOMP was selected when acceptable residuals were obtained (< 5%), leading to the exclusion of water masses above 100 m (< 23.8 kg m<sup>-3</sup>). Since the excluded area is the area of maximum interest for surface communities, the inferred water mass contributions and DFe anomalies in the layer between 100 and 200 m (lower surface layer) were assumed not to be affected by biological processes.

### 2.3.3.3. *End-member selection and data acquisition*

End-member identification was performed based on hydrographic properties (potential density anomaly, salinity, oxygen and nitrate concentrations) observed along the transect profiles

(**Figure III-S3**) and the boundaries of each end-member zone were carefully defined by a thorough review of the literature. To present “pure” characteristics, end-member properties (**Table III-1**) were selected from the core of the water masses from several databases (World Ocean Atlas, GLODAP and World Ocean Circulation Experiment) but were also found in the literature (Blain et al., 2008; Loscher et al., 1997; Tagliabue et al., 2012). End-members [DFe] were estimated using the GEOTRACES database. As the South Pacific is largely undersampled, especially for metals, only one data point was available for the Antarctic Intermediate Water (AAIW). For quality purposes, more data (n = 85) were found in the Antarctic Circumpolar Current where AAIW flows before reaching Tasmanian waters (Bostock et al., 2013) and resulted in a more accurate value for AAIW from  $0.478 \pm 0.000 \text{ nmol kg}^{-1}$  (n = 1) to  $0.426 \pm 0.123 \text{ nmol kg}^{-1}$  (n = 86). It should be noted that the assignment of [DFe] to different water masses assumes that DFe behaves conservatively. This represents a caveat in the present study as sources (e.g., hydrothermalism, remineralization, shelf-platform interactions) and sinks (e.g., scavenging, biological uptake) of DFe may have a potential impact on its concentrations as the water masses travel to the study region. This may slightly affect the anomalies derived from this analysis.

#### 2.3.3.4. *Parameter weighting*

Parameters were weighted according to their signal-to-noise ratios (measurement accuracy) and conservative nature (conservative or quasi-conservative). The highest weight was set for T and S and mass conservation was assigned the same weight as the parameter with the highest weight (Tomczak & Large, 1989). In this study, different weights were tested for nutrients, ranging from values 12 to 4 times lower than T, S and mass conservation. Thereby, T, S and mass conservation were adjusted to 24 while nutrient weights were fixed to 4 as these weights led to the lowest residuals (**Figure III-S4**).

#### 2.3.4. Lagrangian particle tracking experiment

Lagrangian Particle Tracking Experiment (LPTE) was conducted to determine the main origin of the water masses crossing the cruise transect and thus to ensure the robustness and

reliability of the defined end-member zones (**Figure III-1b**). The Ariane Lagrangian analysis software (<http://www.univ-brest.fr/lpo/ariane>) and a numerical dataset from a global ocean circulation model were used to perform this analysis. The dataset and LPTE method used in this study are described in the supporting information (see **Text III-S1**).

### 2.3.5. Statistical analyses

For [DFe], differences between stations as well as between different depth ranges were tested using a non-parametric Wilcoxon signed-rank test (*wsrt*), due to the non-independent and non-normally distributed samples. This test was performed using the R function “*wilcox.test*”. Differences were considered significant at  $p < 0.05$ .

Iron anomalies along the transect were obtained by subtracting measured [DFe] during the cruise from theoretical [DFe] deduced from the eOMP. Permutation tests were performed to define a significance level above which the difference obtained actually represents an anomaly. A Monte-Carlo analysis estimated the extent to which DFe anomalies could be affected by analytical errors of both FIA-CL and eOMP, as well as by the variability in end-members [DFe]. Thus, 1000 permutations of end-member DFe values were performed according to their standard deviation to estimate the propagated errors for each DFe anomaly. Since the highest error was  $\sim 0.2 \text{ nmol kg}^{-1}$ , the anomaly threshold value was set at this value.

Table III-1. End-members characteristics (value  $\pm$  uncertainty) used for the eOMP.

Water mass name	T (°C)	S	[O <sub>2</sub> ] ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	[Si(OH) <sub>4</sub> ] ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	“Po” ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	“No” ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	“SiO” ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	[DFe] ( $\text{nmol kg}^{-1}$ )	Data source
Artifactual Surface Water	24.00 $\pm 0.75$ <i>n</i> =29	34.45 $\pm 0.02$ <i>n</i> =29	210.00 $\pm 8.70$ <i>n</i> =29	0.10 $\pm 0.10$ <i>n</i> =12	0.00 $\pm 0.61$ <i>n</i> =12	1.00 $\pm 0.55$ <i>n</i> =13	225.50 $\pm 24.20$	210.00 $\pm 14.60$	220.33 $\pm 14.38$	0.18 $\pm 0.03$ <i>n</i> =9	TONGA cruise, all stations, November 2019, 19-21 °S, 175 °E-165 °W, 100 m
Subtropical Underwater	24.46 $\pm 0.83$ <i>n</i> =27	36.30 $\pm 0.14$ <i>n</i> =21	208.54 $\pm 5.04$ <i>n</i> =28	0.18 $\pm 0.03$ <i>n</i> =35	0.12 $\pm 0.08$ <i>n</i> =21	1.42 $\pm 0.26$ <i>n</i> =28	235.98 $\pm 9.62$	209.67 $\pm 5.80$	223.17 $\pm 7.73$	0.13 $\pm 0.02$ <i>n</i> =8	World Ocean Atlas, World Ocean Circulation Experiment, <a href="#">Blain et al., (2008)</a> , 18-22 °S, 115-135 °W, 20-170 m
Western South Pacific Central Water	10.61 $\pm 0.99$ <i>n</i> =241	34.89 $\pm 0.04$ <i>n</i> =248	223.93 $\pm 12.56$ <i>n</i> =236	0.92 $\pm 0.17$ <i>n</i> =233	9.73 $\pm 4.11$ <i>n</i> =212	5.84 $\pm 2.0$ <i>n</i> =232	365.76 $\pm 39.21$	318.15 $\pm 52.38$	284.25 $\pm 32.96$	0.44 $\pm 0.12$ <i>n</i> =19	GEOTRACES GPY01, World Ocean Atlas, World Ocean Circulation Experiment, 39- 43 °S, 155-175 °E, 250-500 m
Antarctic Intermediate Water	4.32 $\pm 0.58$ <i>n</i> =96	34.26 $\pm 0.04$ <i>n</i> =100	232.84 $\pm 17.42$ <i>n</i> =73	1.92 $\pm 0.14$ <i>n</i> =76	28.53 $\pm 2.10$ <i>n</i> =65	24.49 $\pm 6.54$ <i>n</i> =52	531.08 $\pm 39.52$	509.03 $\pm 37.8$	485.79 $\pm 84.96$	0.43 $\pm 0.12$ <i>n</i> =86	GEOTRACES GPY01-06, World Ocean Atlas, World Ocean Circulation Experiment, 53-57 °S, 170 °E-180 °W, 500- 1000 m
Pacific Deep Water	1.95 $\pm 0.14$ <i>n</i> =171	34.66 $\pm 0.01$ <i>n</i> =170	127.32 $\pm 11.91$ <i>n</i> =171	2.71 $\pm 0.09$ <i>n</i> =171	37.49 $\pm 0.98$ <i>n</i> =171	140.15 $\pm 6.56$ <i>n</i> =171	547.81 $\pm 25.80$	490.21 $\pm 21.37$	1575.09 $\pm 79.66$	0.61 $\pm 0.07$ <i>n</i> =106	GEOTRACES GP16, World Ocean Atlas, World Ocean Circulation Experiment, 7- 11 °S, 160-140 °W, 2000-3000 m
Lower Circumpolar Deep Water	0.91 $\pm 0.06$ <i>n</i> =116	34.71 $\pm 0.01$ <i>n</i> =117	209.46 $\pm 1.73$ <i>n</i> =108	2.13 $\pm 0.06$ <i>n</i> =113	32.12 $\pm 0.20$ <i>n</i> =114	121.57 $\pm 1.88$ <i>n</i> =113	540.06 $\pm 11.29$	520.37 $\pm 3.70$	1465.27 $\pm 14.38$	0.64 $\pm 0.18$ <i>n</i> =8	World Ocean Atlas, World Ocean Circulation Experiment, <a href="#">Loscher et al. (1997)</a> , <a href="#">Tagliabue et al. (2012)</a> , 48- 52 °S, 172 °E-168 °W, 4000- 5000 m

## 2.4. Results

### 2.4.1. Dissolved iron distribution in the Western Tropical South Pacific Ocean

Sections of the DFe distribution are presented in **Figure III-2**, for the cruise transect (**a**) and for the small transects above the two shallow hydrothermal sources (**b, c**). Individual DFe vertical profiles are shown in **Figure III-3** for SD (**a, b, c, d, k, l**) and LD (**e, f, g, h, i, j**) stations.

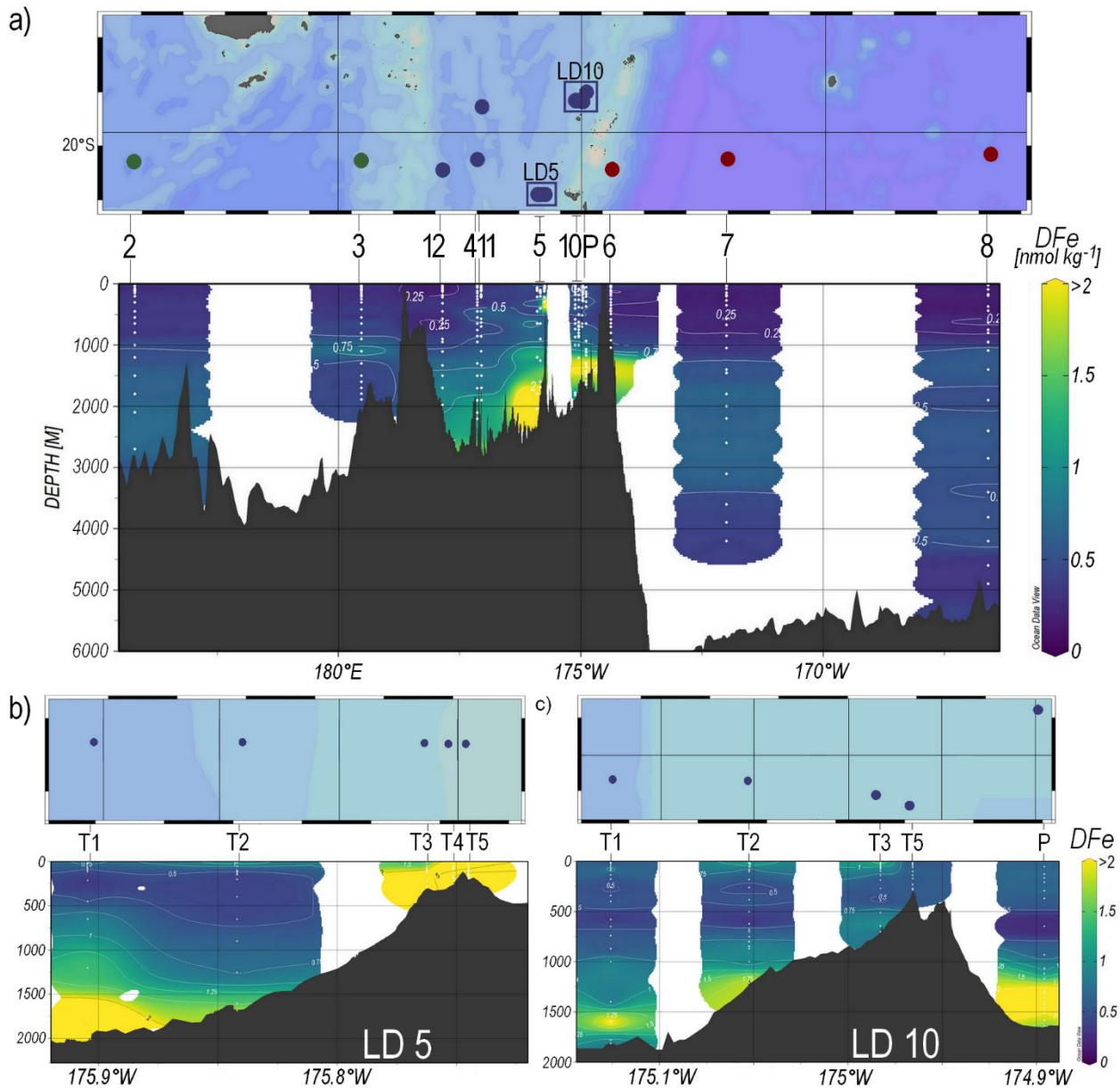
#### 2.4.1.1. *South Pacific gyre: east of the Tonga-Kermadec Arc*

The eastern part of the transect includes SD 6, 7, and 8 for which we can observe some differences in the DFe distribution. Stations furthest from the Tonga-Kermadec arc (i.e., SD 7 and 8) were characterized by low [DFe] in the upper layer ( $< 0.2 \text{ nmol kg}^{-1}$ ). Deeper, below 1000 m, a DFe enrichment was visible ( $0.5\text{-}0.6 \text{ nmol kg}^{-1}$ ) down to 3000 m for SD 7 and down to 4000 m for SD 8. The station closest to the arc (i.e., SD 6) was slightly different from the other stations of the gyre. Although [DFe] remain low throughout the whole water column ( $< 0.3\text{-}0.4 \text{ nmol kg}^{-1}$ ), [DFe] were higher than those at SD 7 and 8 (*wsrt*, p-value: 0.03), particularly in the first 100 m of the water column (*wsrt*, p-value:  $5.28 \cdot 10^{-6}$ ).

#### 2.4.1.2. *Melanesian waters: west of the Tonga-Kermadec Arc*

Melanesian waters constitute the westernmost part of the transect and include SD 2 and 3. This subregion was characterized by a DFe enrichment in the surface layer compared to the waters of the South Pacific gyre (*wsrt*, 0-200 m, p-value: 0.02) with [DFe] as high as  $0.4\text{-}0.5 \text{ nmol kg}^{-1}$ . Some peculiarities between the two stations were observable at depth. At SD 2, an increase in [DFe] above  $0.5 \text{ nmol kg}^{-1}$  was visible from 1000 m to the seafloor. An iron peak of  $\sim 0.8 \text{ nmol kg}^{-1}$  centered at the same depth was also observed at SD 3, but [DFe] decreased rapidly below this depth, becoming constant at  $\sim 0.4 \text{ nmol kg}^{-1}$  from 1200 m to the seafloor.





**Figure III-2.** Sections of the dissolved iron (DFe) concentrations ( $\text{nmol kg}^{-1}$ ) along the cruise transect (a) and along two smaller scale transects above LD 5 (b) and LD 10 (c). The dots on the maps represent the position of the sampled stations and are colored according to the sub-region in which they are located: green for Melanesian waters, blue for the Lau Basin and red for the South Pacific gyre. Figures were made using Ocean Data View (ODV) software with weighted-average gridding.

### 2.4.1.3. Lau Basin

*SD stations.* The Lau Basin, located between the Lau and Tonga ridges, is the central part of the transect and includes SD 4, 11, and 12 as well as LD 5 and 10 where two shallow

hydrothermal sources were studied. In this oceanic basin, higher [DFe] were observed than in the South Pacific gyre (*wsrt*, p-value: 0.003) as well as in Melanesian waters (*wsrt*, p-value: 0.04) for all stations and over the entire water column. As for the other stations in the transect, some local differences were depicted for each profile. The westernmost station of the Lau Basin (i.e., SD 4) was characterized by [DFe] of 0.3-0.4 nmol kg<sup>-1</sup> between 0 and 800 m. Below 800 m, an enrichment was observed with a maximum [DFe] of 1.2 nmol kg<sup>-1</sup> at ~2200 m. SD 12 presented the least enriched surface layer, with [DFe] similar to those observed to the east (~0.2 nmol kg<sup>-1</sup>, *wsrt*, p-value: 0.54). At depth, a gradual increase of [DFe] to ~1 nmol kg<sup>-1</sup> was observed from 600 m to the seafloor. SD 11 had the highest [DFe] of the SD in the Lau Basin. In the surface layer, high [DFe] were observed (0.4-0.6 nmol kg<sup>-1</sup>). As for SD 12, a gradual increase of [DFe] up to 1.6 nmol kg<sup>-1</sup> was observed at SD 11 from 600 m to the seafloor. For both stations, a peak centered at ~320 m was visible, relatively low for SD 12 (0.4 nmol kg<sup>-1</sup>) and rather high for SD 11 (1.6 nmol kg<sup>-1</sup>).

*LD 5.* At LD 5, five substations were investigated: T5, located where the highest acoustic and chemical anomalies were found, and T4, T3, T2 and T1, which were located at 0.6, 2, 10 and 17 km from T5, respectively (**Figures III-2b and III-3d, e**). At T5, a high [DFe] (~50 nmol kg<sup>-1</sup>) was observed 5 m above the seafloor (195 m), decreasing rapidly to ~18 nmol kg<sup>-1</sup> at 185 m. These high [DFe] were maintained around 10-18 nmol kg<sup>-1</sup> up to 100 m before decreasing to a [DFe] of ~1 nmol kg<sup>-1</sup>. At T4, [DFe] were high in the surface layer, ranging from 0.4 to 2.9 nmol kg<sup>-1</sup> and even higher at depth (~4-6 nmol kg<sup>-1</sup>). Two [DFe] peaks were observed at 100 and 175 m. Fluctuating profiles were observable at T3 from surface to bottom, with [DFe] varying between 0.4 and 1.4 nmol kg<sup>-1</sup> and high [DFe] were visible just at the surface (0.8-1 nmol kg<sup>-1</sup> at 0-50 m). The profiles of T1 and T2 were quite similar, characterized by high [DFe] in the first 100 m of the water column (0.5-2 nmol kg<sup>-1</sup>). [DFe] remained constant at ~0.5 nmol kg<sup>-1</sup> between 200 and 600 m before gradually increasing to the seafloor (2-2.5 nmol kg<sup>-1</sup>).

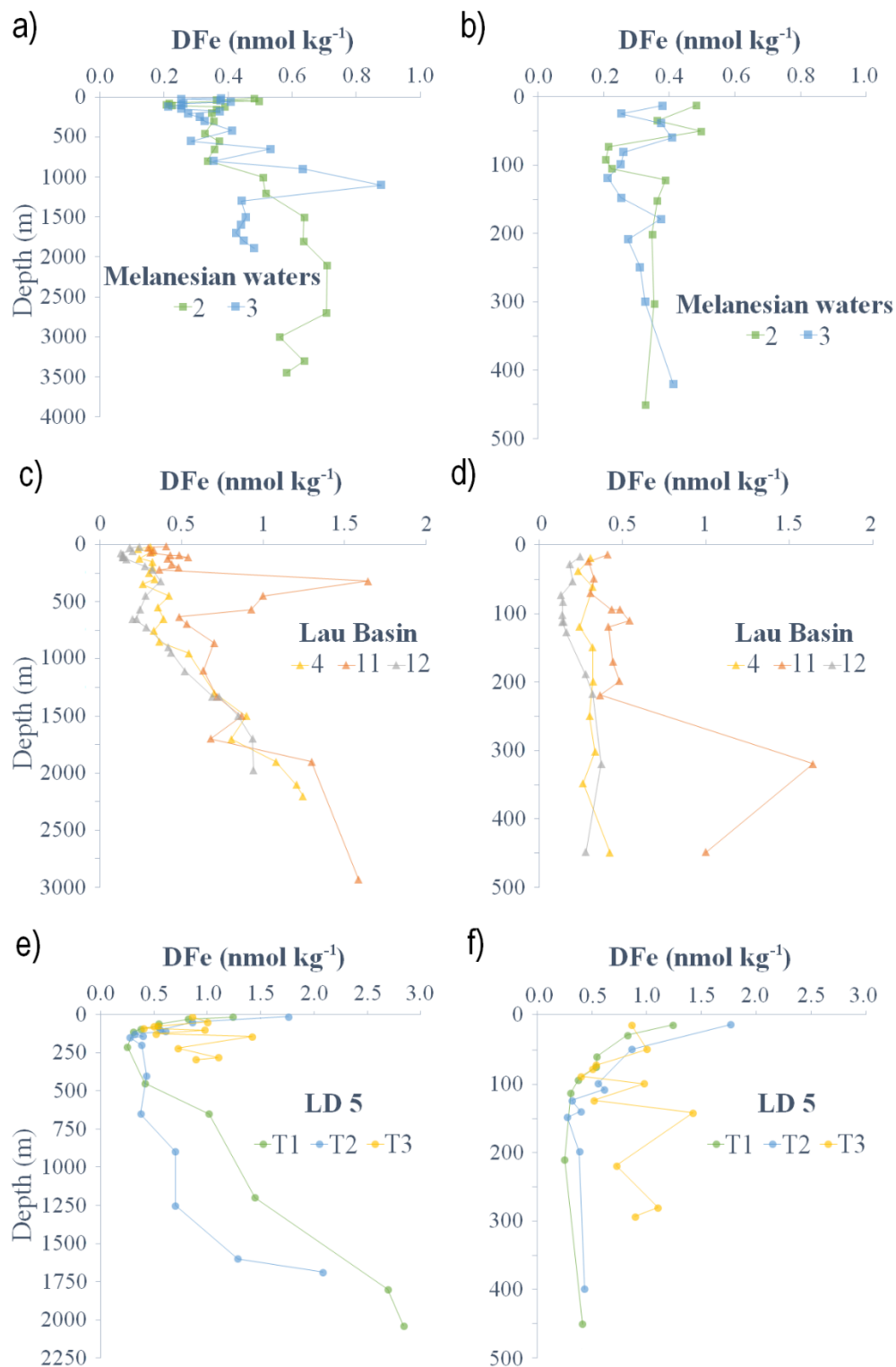


Figure III-3. Dissolved iron (DFe) profiles in Melanesian waters (a, b), Lau Basin (c, d), in the different substations T5 to T1 of LD 5 (e-h), LD 10 along with Proxnov (i, j) and South Pacific gyre (k, l). DFe distribution at LD 5-T5 (i.e., the cast above the hydrothermal source) and LD 5-T4 are plotted separately (g, h) due to the high [DFe]. Each of the profiles from each region was plotted over the entire water column (a, c, e, g, i, k) and then over 0-500 m (b, d, f, j, l) or 0-100 m (h). Note the different axis scales.

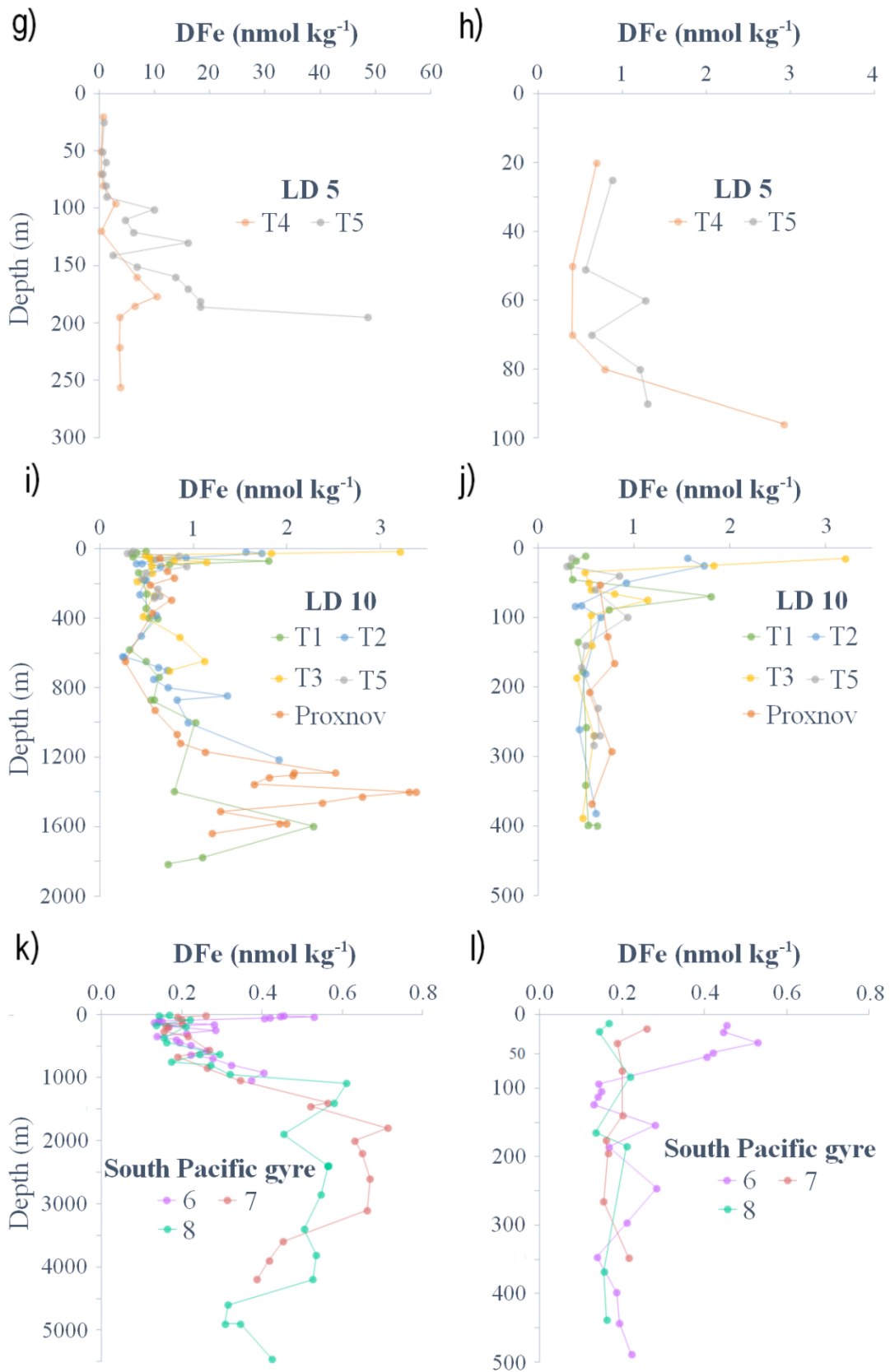


Figure III-3. (continued)

*LD 10.* As for LD 5, four substations were surveyed at LD 10: T5, which was located on the edge of a small caldera summit, and T3, T2 and T1, which were 2, 8 and 15 km from T5. At T5, high [DFe] were observed in the entire profile (average  $\sim 0.6 \text{ nmol kg}^{-1}$ ). However, DFe enrichment was not as high as the one observed at LD 5-T5 (*wsrt*, p-value: 0.01). At T3, surface [DFe] were higher than just above the caldera summit, ranging from 2-3  $\text{nmol kg}^{-1}$  between 0-35 m. Below 35 m, the profile remained constant at  $\sim 0.5 \text{ nmol kg}^{-1}$ . At T2, [DFe] were still high between 0 and 80 m (0.5-1.5  $\text{nmol kg}^{-1}$ ). Below 80 m and down to 200 m, [DFe] decreased from 0.5 to 0.2  $\text{nmol kg}^{-1}$ , followed by an increase to  $\sim 2 \text{ nmol kg}^{-1}$  from 200 m to the seafloor. At T1, [DFe] were stable along the entire profile ( $\sim 0.5 \text{ nmol kg}^{-1}$ ) except for two  $\sim 2 \text{ nmol kg}^{-1}$  peaks observed at 100 and 1000 m. At Proxnov, [DFe] of  $\sim 0.7 \text{ nmol kg}^{-1}$  were observable throughout the water column with maxima below 1000 m (2.5, 3.5 and 2  $\text{nmol kg}^{-1}$  at 1250, 1400 and 1600 m, respectively).

## 2.4.2. Water mass structure in the Western Tropical South Pacific Ocean

### 2.4.2.1. *Water mass definition*

In this section, the different water masses were characterized based on [Talley et al. \(2011\)](#) and [Tomczak & Godfrey \(2003\)](#). Properties of each end-member are presented in **Table III-1**.

The lower surface layer (100 to 200 m) is characterized by seasonal changes in water mass properties due to ocean-atmosphere exchanges that have a significant impact on the temperature and salinity of the water mass (e.g., seasonal temperature variability, subtropical evaporation, and equatorial excess precipitation). This analytical issue was circumvented by creating the ASW, which is the only end-member contributing significantly to this layer. The main thermocline (200 to 700 m) includes the Subtropical Underwater (STUW) and the Western South Pacific Central Water (WSPCW). STUW originates from the subduction of high salinity waters from the equatorial part of the subtropical gyre and is associated with a shallow salinity maximum. Created by subduction and diapycnal mixing, WSPCW exhibits a linear temperature-salinity relationship over a wide range down to the intermediate layer. The intermediate layer (700 to 1300 m) was composed solely of AAIW, a low-salinity water mass originating from the sea surface at sub-Antarctic latitudes and characterized by a salinity minimum reached at 700 m.

AAIW circulates around the subtropical gyre from the Southeastern Pacific, extending northwestward as tongues of low-salinity, high-oxygen water, and enters the tropics in the Western Pacific. The deep layer ( $> 1300$  m) contains the Pacific Deep Water (PDW) and the Lower Circumpolar Deep Water (LCDW). PDW originates from the equatorial Pacific and flows southward. It is formed in the Pacific interior from the upwelling of the Antarctic Bottom Water (AABW). PDW is the oldest water in the global ocean, characterized by low oxygen, high nitrate and well-mixed temperature and salinity. LCDW originates from the Southern Ocean and overlaps the depth and density ranges of PDW. It can however be distinguished from PDW by a maximum of salinity and oxygen and a nitrate minimum. The property-property profiles of the dataset used for the eOMP and the properties of the defined end-members are shown in **Figure III-S5**.

*A posteriori*, LPTE analyses were performed to ensure that the area chosen for the position and depth of each end-member agreed with the particle trajectories modeled in the region. The results of these analyses are shown in **Figures III-S6, S7 and S8**. These analyses support the contribution of STUW to the thermocline layer of the cruise transect with particles following the South Pacific gyre circulation between 200-400 m, reaching the selected area for this water mass. Trajectories are also in good agreement with the zone defined for WSPCW as particles, originating from the Southern Ocean, crossing the Tasman Sea between 200 and 400 m before reaching the area of the cruise transect. LPTE trajectories were consistent with the current understanding of AAIW circulation: AAIW enters the Pacific Ocean from Eastern New Zealand between 700 and 1500 m and flows to the WTSP via several pathways extending from the subtropical gyre, originating mainly from the Southeastern Pacific. The particle trajectories were also in agreement for PDW, as particles from the equatorial Pacific reach the PDW-defined zone at 1500-2500 m and flow towards the transect. Regarding LCDW, the LPTE analysis was consistent with the end-member area chosen for the eastern part of the transect, as particles from the Southern Ocean flow east of New Zealand before heading northwest and reaching the area of the transect. This analysis also corroborates the lack of LCDW contribution to the western part of the transect as demonstrated by the eOMP (see **Section 2.4.2.2**) since no particles originating from this water mass reach the western part of the transect.

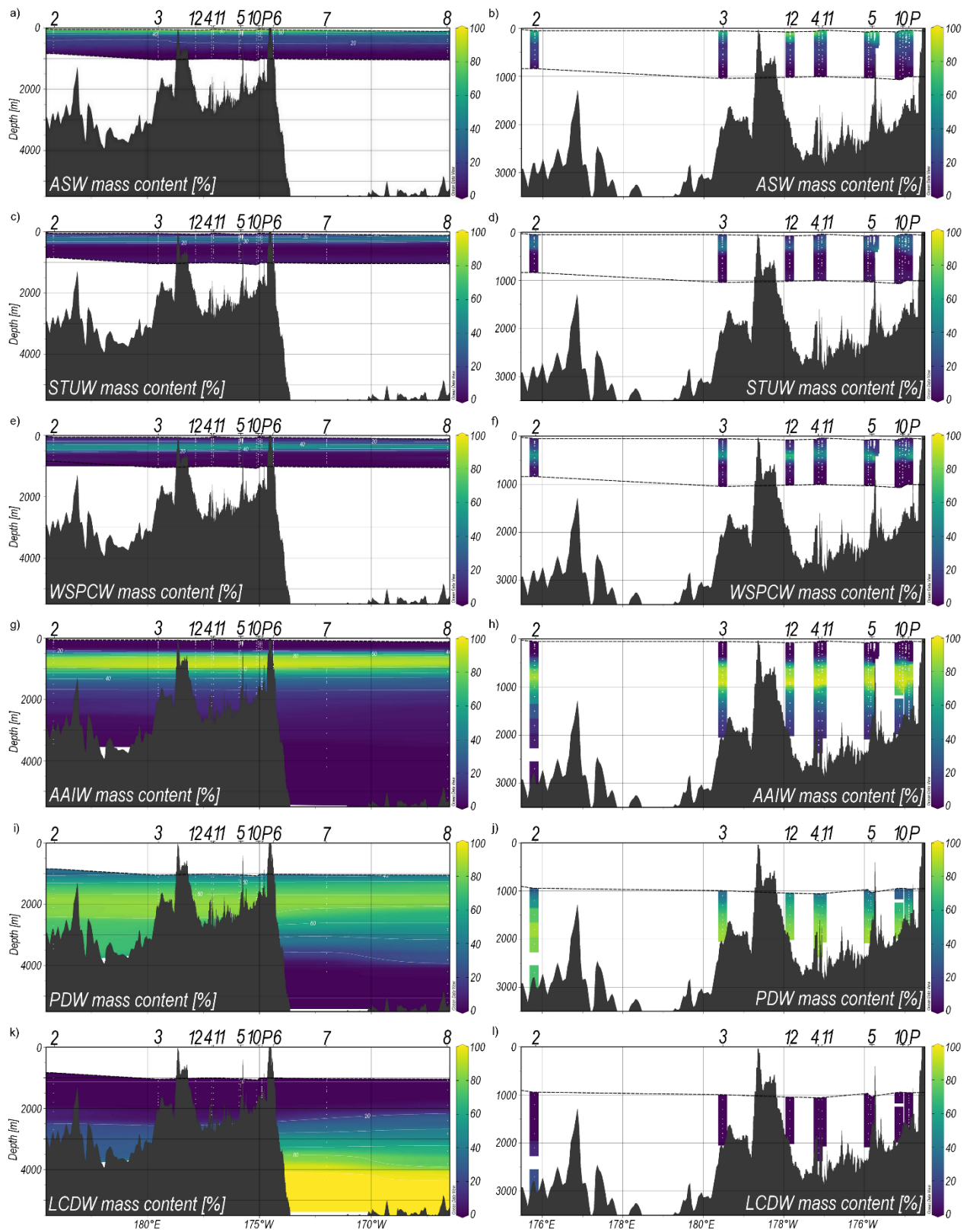


Figure III-4. Contributions (%) of the different water masses to the cruise transect at each sampling depth according to the extended optimum multiparameter analysis (eOMP) for (a) the Artificial Surface Water (ASW), (c) the



Subtropical Underwater (STUW), (e) the Western South Pacific Central Water (WSPCW), (g) the Antarctic Intermediate Water (AAIW), (i) the Pacific Deep Water (PDW) and (j) the Lower Circumpolar Deep Water (LCDW). The right panels represent the contributions of each water mass in the western part of the transect that includes Melanesian waters (SD 2 and 3) and Lau Basin (SD 4, 11 and 12; LD 5 and 10) with (b) ASW, (d) STUW, (f) WSPCW, (h) AAIW, (j) PDW and (l) LCDW. Sampling points are represented by white dots. The black dotted line represents the boundary above which the eOMP could not be applied (i.e., due to non-conservative parameters in the upper surface layer and residuals > 5%). Figures were made using Ocean Data View (ODV) software with weighted-average gridding (left panels) and quick gridding (right panels).

#### 2.4.2.2. *Vertical contribution of water masses along the cruise transect*

The eOMP results allowed a detailed description of the contribution and distribution of the selected water masses (i.e., end-members) along the cruise transect (**Figure III-4**). A uniform zonal distribution of water masses was visible along the cruise transect, with the exception of the two deep end-members, PDW and LCDW, for which a different distribution for the eastern and western parts of the transect was observed. While PDW and LCDW contributed almost equally to the water masses in the eastern part of the transect below 1000 m, PDW was dominant in the western part (up to 90%). LCDW thus contributes to only 10-30% of the water masses in the western part of the transect, which contrasts with its high contribution (up to 100%) in the deepest waters of the South Pacific gyre.

According to the eOMP, the lower surface layer was mainly occupied by ASW with contributions greater than 60-90% in the 100-200 m depth range. This contribution decreased rapidly with depth to less than 30% at ~250 m and reached zero contribution below 750 m. The thermocline layer was dominated by two water masses: STUW and WSPCW. STUW was present at depths between 100 and 450 m and reached its maximum contribution (> 40%) between 150 and 300 m. Below STUW, a layer of WSPCW was present along the transect with contributions exceeding 60% between 250 and 500 m. The maximum contribution of WSPCW was at ~400 m (60-70%). AAIW was present over a depth range of 450-1300 m and strongly dominated the intermediate layer with a contribution exceeding 90% between 700 and 1000 m. Its contribution decreased rapidly from 80% at 1000 m to 40% at 1300 m. The deep layer was occupied by two water masses that displayed differences in contribution for the western and eastern parts of the transect. Mixed with AAIW between 1000 and 1300 m, PDW occupied both intermediate and deep layers. It dominated the portion between 1300 and 2500 m with a contribution ranging from 60% to almost 100% in the eastern part of the transect. Its maximum contribution (60-90%) occupied a



larger depth range in the western part, as it reached the seafloor of the Melanesian waters (~3000 m) and Lau Basin (~4000 m). In contrast, the deeper seafloor of the South Pacific gyre (~6000 m) was not reached by PDW but by LCDW, a water mass present throughout the eastern section from 2000 m to the seafloor. Initially mixed with PDW until 3150 m (40%), its contribution increased to 60-70% between 3200 and 4000 m. LCDW then strongly dominated the deep layer below 4000 m with a contribution ranging from 90 to 100%. However, in the western part of the transect, LCDW was only present between 2500 m and the seafloor (~3000 m) in Melanesian waters and its contribution did not exceed 25%. Its contribution in the Lau Basin was negligible.

#### 2.4.3. Iron anomalies along the Western Tropical South Pacific Ocean

The eOMP-derived DFe transect represents the iron distribution resulting solely from water mass transport and physical mixing and acts as a control section without local sources. Those theoretical [DFe] were very low and homogeneous across the transect (**Figure III-5a**) depicting classic oceanic iron profiles for each station: low [DFe] in the upper layer (0.2-0.3 nmol kg<sup>-1</sup>) and slightly higher [DFe] at depth (> 0.4 nmol kg<sup>-1</sup>).

Iron anomalies presented in **Figure III-5b** were obtained by subtracting measured [DFe] (**Figure III-2a**) from theoretical [DFe]. The lowest anomalies (~0.09 nmol kg<sup>-1</sup>) below the threshold value were observed for SD 6, 7 and 8. In the Melanesian waters, anomalies were higher but still below the threshold value, except for a few significant anomalies of ~0.3 nmol kg<sup>-1</sup> observed at 1000 m for SD 3. Significant and large anomalies were found for stations located in the Lau Basin both at surface and at depth, except for SD 4 and 12 for which anomalies were only present below 1500 m.

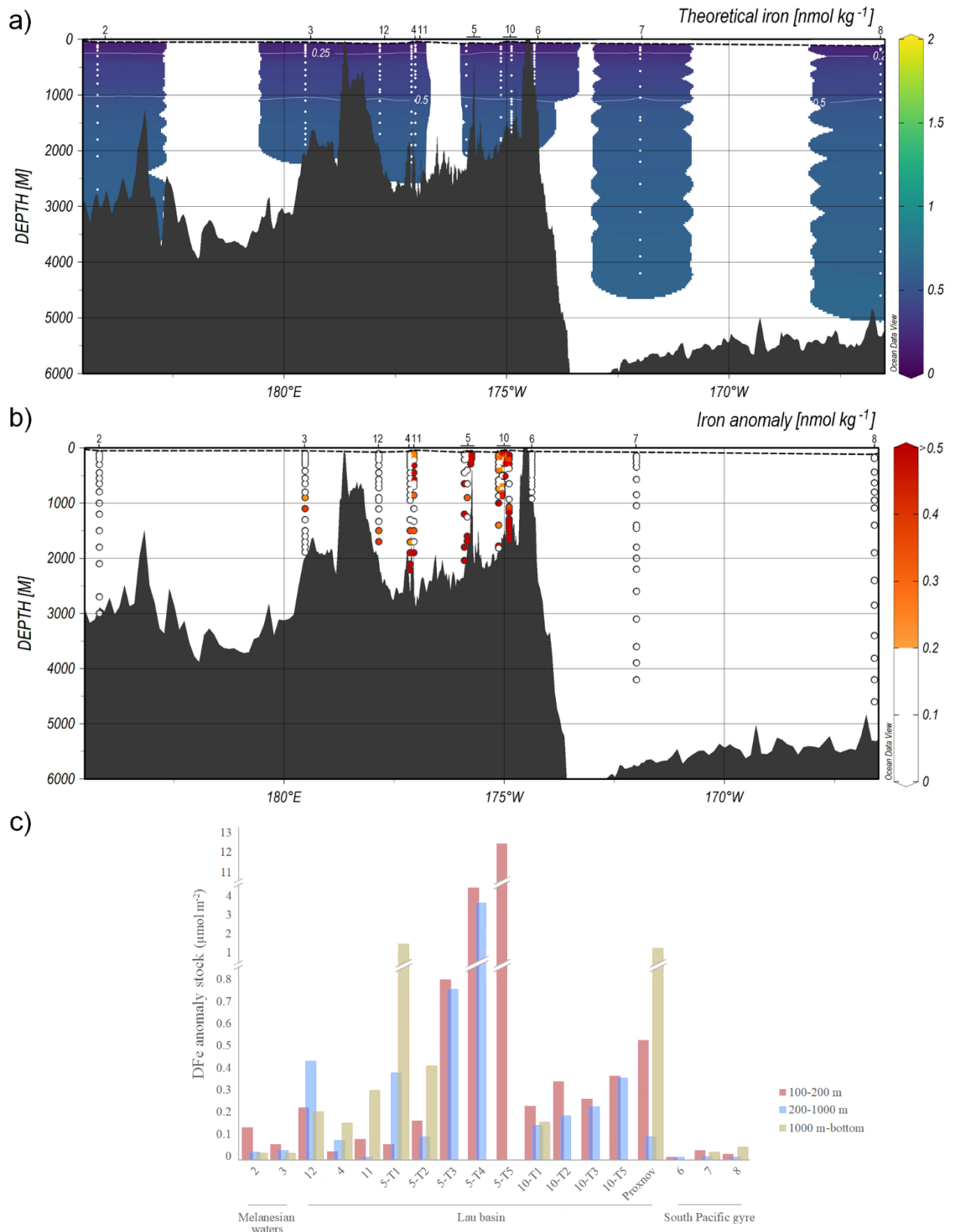


Figure III-5. (a) Theoretical dissolved iron (DFe) concentrations along the cruise transect obtained from the extended optimum multiparameter analysis (eOMP). This figure was made using Ocean Data View (ODV) software with

weighted-average gridding. **(b)** Iron anomaly representing the difference between measured and theoretical DFe concentrations. White dots correspond to iron anomaly values below the  $0.2 \text{ nmol kg}^{-1}$  significance threshold. **(c)** Histograms of the DFe anomaly stocks across the region integrated over the lower surface (100-200 m, red), intermediate (200-1000 m, blue) and deep layers ( $> 1000$  m, brown). The order of appearance of the stations on the histogram is organized according to the longitudinal distribution of the sub-regions studied: the Melanesian waters (i.e., SD 2 and 3), the Lau Basin (i.e., SD 4, 11 and 12) also including LD 5 and 10 and finally the South Pacific gyre (i.e., SD 6, 7 and 8).

DFe stocks attributed to local sources (“anomaly stocks”) integrated over different layers are shown in **Figure III-5c**. No significant differences in anomaly stocks were observed between the three depth layers (100-200 m, 200-1000 m, 1000 m-bottom) for stations located east of the Tonga-Kermadec arc (SD 6, 7 and 8) and in Melanesian waters (SD 2 and 3). In contrast, some differences were observed in the Lau Basin depending on the depth layer considered, except for the westernmost SD 12. Large anomaly stocks were observable in all three layers at SD 12 (up to  $0.4 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ ) but only in the deep layer for SD 4 ( $0.3 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ ). At LD 5, high anomaly stocks were visible in the lower surface layer from T5 to T3 (from  $12.4$  to  $0.8 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ ) but decreased at T2 ( $0.17 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ ). In contrast, anomaly stocks in the deep and intermediate layers remained high for all LD 5 substations ( $0.4$ - $3.6 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ ). At LD 10, large anomaly stocks were visible in the lower surface layer at all substations although they were 10 times lower than at LD 5. At Proxnov, a large anomaly stock was visible in the lower surface and deep layers ( $0.5$  and  $1.1 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ , respectively).

## 2.5. Discussion

### 2.5.1. Physical circulation in the study region

Physical processes at play in the region may provide insight into the distribution and fate of DFe. The large-scale surface circulation of the WTSP Ocean is well characterized (Reid, 1997) and is dominated by the anticyclonic South Pacific gyre. The South Equatorial Current (SEC) flows westward through the equatorial band and splits into several branches when it reaches the Lau Basin due to blocking of the SEC by islands associated with the Tonga and Lau arcs (Webb, 2000). In the western boundary, the SEC splits and joins the East Australian Current that runs along the northwest coast of Australia before flowing eastward to feed the southern branch of the gyre. It then joins the Humboldt Current that flows northward along the continental coast of South America (Tomczak & Godfrey, 2003). Gyre waters then return to the equator through the SEC (Ganachaud et al., 2014). Thus, large-scale surface circulation patterns of the study area illustrate the presence of predominant westward currents associated with the SEC.

The eOMP coupled with a LPTE performed for this study allowed assessing the structure and mixing of water masses in the WTSP Ocean and estimating the theoretical distribution of DFe at the scale of our transect. As most geographic variation in water properties occurs in the meridional direction in the Pacific Ocean (Talley et al., 2007), it is not surprising that results showed a quasi-uniform zonal distribution of water masses in the transect conducted sufficiently far from the East Australian Current along 20 °S. Due to bathymetry sills, deep water masses are not present in the Lau Basin, as its bowl-shaped seafloor prevents their entry. Thus, the westward-flowing subtropical gyre appears to collide with the bathymetric barrier represented by the Tonga-Kermadec arc, which would affect the way hydrothermal inputs spread downstream within the Lau Basin.

This regional circulation can be discerned by the trajectories of different autonomous instruments deployed during the cruise: SVP drifters at surface (0-15 m; **Figure III-S9**), profiling floats at depth (1000-1500 m; **Figure III-S10**) and a free-drifting mooring line (over the 0-1000 m layer; **Figure III-6b**). Along the Tonga-Kermadec arc, the 5-day mooring line trajectory showed a main stream heading southwest, in agreement with profiling floats trajectories before

veering west in the center of the Lau Basin. In comparison, SVP drifter trajectories showed enhanced relative dispersion and five times larger velocities, indicating that in the surface layer, turbulent flow prevails over the mean southwestern circulation. Residence times in the Lau Basin were about a few weeks for drifters at surface (**Figure III-S9**) and several months for profiling floats at 1000-1500 m (**Figure III-S10**). It should be noted that such description remains qualitative given the sparsity of the dataset, however in agreement with basin-scale estimates reported in the literature (Davis, 2005; Zhurbas & Oh, 2004). This is also in agreement with Rousselet et al. (2018) that reported enhanced eddy activity in the surface layer west of 170 °W.

### 2.5.2. Dissolved iron distribution in the Western Tropical South Pacific Ocean

This study provides new insights into the oceanic iron cycle for several reasons. The Pacific Ocean is severely undersampled, especially for trace metals such as iron (Bruland & Lohan, 2006) and in the WTSP region for which very few data are available (Baumberger et al., 2014, 2020; Campbell et al., 2005; Cohen et al., 2021; Fitzsimmons et al., 2014; German et al., 2006; Guieu et al., 2018; Lupton et al., 2012; Massoth et al., 2007). It yet represents a key region for understanding global DFe dynamics, particularly related to diazotroph activity (Bonnet et al., 2017). Furthermore, deep hydrothermal iron inputs are widely studied in all ocean regions in contrast to those induced by shallow hydrothermal vents associated with island arcs (Hawkes et al., 2014). The Tonga-Kermadec arc hosts a high density of submarine volcanoes associated with shallow hydrothermal sites (~2.6 vents/100 km; German et al., 2016). In the region, Guieu et al. (2018) measured elevated [DFe] in the photic layer (0-150 m) and attributed them to shallow hydrothermal vents. Such shallow systems releasing DFe -rich plumes have also been observed along the Mariana arc (up to 75 nmol L<sup>-1</sup>; Buck et al., 2018; Resing et al., 2009). Here, for the first time, a dedicated survey of the fate of hydrothermal iron inputs from shallow sources has been conducted.

#### 2.5.2.1. *Iron sources: origin of the dissolved iron inputs*

Our results demonstrated that physical dynamics have a low impact on the DFe distribution along the transect. DFe distribution inferred from the eOMP shows low theoretical

[DFe] present throughout the transect, including in the Lau Basin. These theoretical [DFe], similar to open ocean iron distribution (Blain et al., 2008; Johnson et al., 1997), allowed us to conclude that DFe originates, almost certainly, from local sources present in the WTSP region.

In the eastern part of the transect, the absence of DFe anomalies demonstrated that no local sources provide iron in the waters of the South Pacific gyre. However, it should be noted that a DFe enrichment of  $\sim 0.57 \text{ nmol kg}^{-1}$  was measured between 1000 and 3000 m in the gyre (Figure III-2a; SD 7 and 8). It was initially considered as a deep distal plume from the East Pacific Rise (EPR), as Resing et al. (2015) measured a plume rich in DFe ( $\sim 0.75 \text{ nmol kg}^{-1}$  at  $152^\circ\text{W}$ ) thousands of km away from the source (located at  $113^\circ\text{W}$ ). Although this was a more northerly source, the EPR extends from North America to the tip of South America and hosts numerous vents that could have a similar impact on the entire ocean basin (Hudson et al., 1986; Menard, 1960). However, this hypothesis has been refuted by the eOMP, which demonstrated the absence of DFe anomalies (above the  $0.2 \text{ nmol kg}^{-1}$  threshold, see Section 2.3.5) to the east, although hydrothermal  $^3\text{He}$  enrichment from the EPR ( $\sim 30\%$ ) was measured at  $\sim 2500 \text{ m}$  at  $10\text{-}12^\circ\text{S}$ ,  $160\text{-}170^\circ\text{W}$  by Lupton et al. (2004). This suggests that the anomalies measured by Resing et al. (2015) ultimately merge with the [DFe] of the native deep water mass ( $0.61 \pm 0.07 \text{ nmol kg}^{-1}$ ) and are no longer distinguished on this larger scale ( $\sim 6000 \text{ km}$  from the EPR) with this significance threshold. An absence of anomalies was also observed in Melanesian waters, except for two anomalies visible at 1000 m at SD 3, suggesting the absence of local sources in this sub-region. It has to be noted that the iron-rich plume centered at  $\sim 180^\circ\text{E}$  identified by Guieu et al. (2018) at the western border of the Lau arc in March 2015 was not observed during our cruise. As hypothesized by the authors, the high [DFe] measured during this cruise could have been linked to a short-duration event-plume related to an important submarine eruption event. The most notable DFe anomalies were found in the Lau Basin, particularly near the Tonga-Kermadec arc, where hydrothermal sources have already been reported (de Ronde et al., 2001; Massoth et al., 2007). Strong anomalies were visible both at surface and at depth, suggesting the presence of one or more local iron sources along this arc system.

As described previously, multiple iron sources exist in the open ocean. Atmospheric iron inputs can be dismissed, as they were quantified by Guieu et al. (2018) as being at the lower end of reported values for the remote ocean and could not explain the large increase observed with depth. In the WTSP region, four sources can potentially influence the distribution of DFe.

Remineralization can impact the DFe distribution depending on the nature of the particulate iron (PFe) present (Boyd et al., 2010; Bressac et al., 2019). This region is both a productive zone, rich in biogenic particles favoring remineralization, and a volcanic zone, rich in lithogenic particles enhancing scavenging. A balance between the two (i.e., source versus sink) could prevail in the region. However, remineralization has been quantified as redissolving only 1-2% of PFe (Boyd et al., 2010). In addition, Abadie et al. (2017) showed through an iron isotope study that remineralization occurs preferentially in intermediate waters, with particle desorption (John & Adkins, 2012; Labatut, 2014) being the primary source of DFe in deep waters. Thus, remineralization could not explain the DFe anomalies measured both at surface and at depth in the Lau Basin. Iron inputs of island origin could have a possible impact near the Melanesian archipelagos. This region hosts many ferromagnesian islands that could supply terrigenous nutrients, including iron, as hypothesized by Shiozaki et al. (2014), although these fluxes have not yet been quantified. Similarly, simulations from Dutheil et al. (2018) in the region showed that sediment-associated iron inputs near island margins could partly control *Trichodesmium* development. However, the latter two sources would primarily affect the coastal distribution of DFe at the WTSP Ocean scale and could not explain the observed patterns away from the islands. Model estimates (Tagliabue et al., 2010) and *in situ* measurements (Fitzsimmons et al., 2014, 2017; Resing et al., 2015) have shown a large-scale impact of deep hydrothermal-derived plumes on the DFe distribution, up to more than 4000 km off-axis. Such inputs could fertilize the entire Lau Basin and may explain the DFe anomaly patterns observed in this study. In this context, other sources seem negligible at the scale of the observed DFe enrichment, especially since it is remote from the islands.

Consistent with this hypothesis, literature and cruise data provide evidence for the hydrothermal origin of DFe in the WTSP Ocean for several reasons. This region has been reported to host numerous submarine volcanoes associated with a high density of hydrothermal fields (de Ronde et al., 2001; Massoth et al., 2007), and of these, two shallow hydrothermal sources were studied extensively during the cruise. LD 5-T5 appears to be the most active hydrothermal site. Chemical and acoustic features, typical of hydrothermal plumes (Dick et al., 2013; Resing et al., 2009; Santana-Casiano et al., 2013), were measured at this site during the cruise (see Bonnet et al. (in rev.) and **Figure III-S11**), including a suboxic environment with low O<sub>2</sub> concentrations (down to 150 μM), low pH (down to 6.5), high levels of CH<sub>4</sub> (up to 104 nmol L<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub> (up to

645  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and  $\text{H}_2\text{S}$  (Portlock, pers. comm. 2022). As reported in the literature in this area (Massoth et al., 2007) and elsewhere (e.g., Dick et al., 2013; González-Vega et al., 2020; Tarasov, 2006), significant amounts of DFe were released by this hydrothermal site, especially since concentrations up to 50  $\text{nmol kg}^{-1}$  were measured at 5 m above the seafloor. In addition, the highest DFe anomaly stock was recorded in the lower surface layer (100-200 m) at this site and was 500 times higher than in the South Pacific gyre. Comparatively, LD 10-T5 seems to be a less active site, with a DFe anomaly stock in the lower surface layer 35 times smaller than LD 5-T5 but still 15 times higher than in the gyre. Multiple clear acoustic anomalies were observed in the multibeam survey over this hydrothermal site during the cruise, indicating the presence of many weakly active sources. However, it should be noted that the DFe anomalies recorded at this site could also originate from the recent submarine eruption of New Late'iki one month before the cruise (i.e., October 13-23, 2019; Plank et al., 2020). This assumption seems reasonable since the New Late'iki eruption site, Proxnov and LD 10-T5 were only 10 and 15 km apart, respectively, and high DFe anomaly stocks were measured in the lower surface layer at Proxnov. A large anomaly stock was also estimated in the deep layer for this substation. Similarly, very abundant volcanic material was collected at 1000 m in sediment traps deployed at LD 10-T1 (Leblanc, pers. com. 2021) associated with the presence of a deep horizon of turbidity-identified particles. It can therefore be hypothesized that these large DFe anomalies and high particle abundance originate at least partly from this submarine eruption.

The strong DFe anomalies observed near the Tonga-Kermadec arc are thus not limited to the lower surface layer. Indeed, anomalies of the same order of magnitude have also been measured in the deep layer below 1000 m at LD 5-T1 and T2. This suggests the presence of many additional deep sources along the Tonga-Kermadec arc as reported in the literature (de Ronde et al., 2001; Massoth et al., 2007), some of them probably located near LD 5-T1 where the highest anomaly stock was measured at depth. Such deep sources are known to release DFe-rich fluids, sometimes a million times enriched relative to ambient concentrations in the deep ocean (Von Damm, 1990) and the emitted plumes can be transported far from the source (Fitzsimmons et al., 2014, 2017; Resing et al., 2015).



#### 2.5.2.2. *Iron sinks: distribution and fate of dissolved iron*

The question of the fate of DFe (i.e., stabilization *versus* loss) originating from deep and shallow hydrothermalism is also of great importance, particularly due to its influence on the biological carbon pump. Hydrothermal DFe was long thought to be lost near the source, but recent studies have shown that hydrothermal DFe from deep ocean ridges can be transported thousands of kilometers from the source (Fitzsimmons et al., 2014, 2017; Resing et al., 2015; Wu et al., 2011).

In agreement with these previous studies, our data show a wide dispersion of deep hydrothermal DFe over several hundred kilometers (~300 km). As mentioned in **Section 2.5.2.1**, deep sources appear to be active in the vicinity of the Tonga arc, around 1000 m near LD 5-T1. Thus, anomalies measured further west may be associated with the westward dispersion (see **Section 2.5.1**) of deep plumes originating from the Tonga arc. This deep iron-rich plume can be traced hundreds of kilometers from the source in the Lau Basin. However, the significant anomalies estimated in Melanesian waters (SD 3, ~1000 m) could also originate from the Lau arc. Further investigations are needed to better interpret those anomalies far from the Tonga arc. The presence of such high concentrations far from the arc where hydrothermal sources have been identified (de Ronde et al., 2001; Massoth et al., 2007; Stoffers et al., 2006) is due to both advective transport and *in-situ* geochemical conditions that allow DFe to remain in solution. The presence of strong iron-binding ligands may explain the stabilization of DFe at depth, especially since ligands have been reported to be abundant in hydrothermal plumes (Bennett et al., 2008; Sander & Koschinsky, 2011). Iron-ligand complexes (Fe-L) are known to enhance the solubility and stabilization of DFe (Boye et al., 2010; Gledhill, 2012; Hering & Morel, 1990; van den Berg, 1995) as they prevent the formation and adsorption of DFe into/onto particles and decrease the reactivity of Fe species (Bennett et al., 2008). Thus, the presence of ligands mediates the interaction between PFe and DFe in favor of DFe. The formation of unreactive colloidal iron (CFe) could also regulate the stabilization of DFe as it prevents the DFe reactivity with other species or particles (Yücel et al., 2011). It should also be noted that the long residence time of water masses at depth (**Figure III-S10**) should promote the accumulation of DFe near deep vents (Rijkenberg et al., 2018). All these processes could act together to regulate the stabilization of

deep hydrothermal iron. However, to our knowledge, the processes governing the stabilization of shallow hydrothermal iron are less well known and deserve more attention.

Compared to deep vents, a weak dispersion of shallow hydrothermal DFe in the WTSP region is suggested by our data. At LD 5, an almost instantaneous loss of DFe can be observed in the surface layer: 78% of the initial DFe stock is lost over a distance of 600 m between T5 and T4 substations and almost all DFe (97%) is lost over a distance of 16 km between T5 and T1. At LD 10, 47% of the initial DFe input is lost over a 7 km distance between T3 and T2 substations and 85% of DFe is lost at T1. Thus, in contrast to deep iron inputs (Bennett et al., 2008; Fitzsimmons et al., 2014, 2017; Resing et al., 2015), nearly all the DFe supplied by shallow hydrothermal sources appears to be lost over short distances. On a larger scale, away from the arc, surface [DFe] quickly become similar to those measured in Melanesian waters. Only 0.3 to 0.5 nmol kg<sup>-1</sup> of DFe appears to be stabilized in the photic layer, representing 1 to 9% of the initial inputs of LD 5 and LD 10, respectively. An exception is observable for the northern SD 11 for which significant DFe anomalies were measured at surface, possibly due to an impact from New Late'iki.

Thus, DFe from shallow hydrothermalism does not spread as far as that from deeper sources. The oceanic iron cycle is affected by a series of processes that act together to set [DFe] in different parts of the ocean (Boyd et al., 2010). Some chemical processes influencing DFe removal can act in both shallow and deep environments (Johnson et al., 1997; Tagliabue et al., 2019). It is widely accepted that most of DFe is rapidly precipitated near hydrothermal vents due to the rapid mixing of warm, H<sub>2</sub>S-rich, O<sub>2</sub>-poor, low pH fluids with cold, O<sub>2</sub>-rich, high pH seawater (Klevenz et al., 2011; Lilley et al., 2013; Mottl & McConachy, 1990). This causes rapid precipitation of DFe into iron sulfides or rapid oxidation into iron oxyhydroxide precipitates, followed by settling on sediments near the source (Bruland & Lohan, 2006). It is likely to be enhanced in shallow waters due to the higher pH and temperature levels. Iron scavenging can also act in both layers and mediates the removal of DFe by surface adsorption onto sinking particles or by aggregation of CFe (Balistrieri et al., 1981; Goldberg, 1954; Turekian, 1977). This process is also important near the sources of hydrothermal venting where particles are abundant (Tagliabue & Resing, 2016). However, even though this process acts throughout the water column, scavenging is likely enhanced in the particle-rich surface layer as the residence time of DFe relative to scavenging has been reported to be faster in this layer (10 to 100 days; Black et

al., 2020) than at depth (70 to 270 years; Bergquist & Boyle, 2006; Bruland et al., 1979). In addition, biological activities are likely to produce high levels of biogenic particles and simulations from Beghouri et al. (2019) showed that biogenic particles sink up to two orders of magnitude faster than small inorganic particles. Besides, some processes influencing DFe removal act exclusively in shallow environments that are characterized by higher temperature and pH levels than deeper environments. For example, biological uptake may influence the removal of shallow hydrothermal DFe. Similarly, the photochemical reactivity of organically bound Fe provides an additional removal mechanism for DFe from the surface ocean. The UV portion of the solar spectrum plays a major role in the photoreduction of DFe (Rijkenberg et al., 2003), especially when bound to strong ligands. Light-induced reduction leads to dissociation of stable Fe-L complexes and unreactive colloids (Johnson et al., 1994; Miller et al., 1995). In turn, ligands undergo photo-oxidation and their photodegradation products have a lower conditional stability constant (Barbeau et al., 2003), similar to the weak iron-binding ligand classes (Rue & Bruland, 1995, 1997). This results in less stable iron species and thus ultimately to a DFe loss by scavenging. It should be noted that the short residence time of surface water masses (five times faster current velocity, see **Figure III-S9** and **Section 2.5.1**) implies a faster dilution of DFe near the shallow source, in contrast to deep plumes.

With all these processes in mind and considering a steady state, we developed a simplified budget to semi-quantitatively estimate the fate of hydrothermal DFe (**Figure III-6a**). This budget, based on the evolution of [DFe], considers the processes affecting its distribution vertically (0-200 m) and horizontally over the small-scale LD 5 transect from T5 to T3 (~2 km in total). Estimation of these sinks was possible as [DFe] decreased toward the surface at the three substations. The impact of biological uptake on DFe distribution was accurately quantified from rates measured during the cruise (Lory et al., 2022).

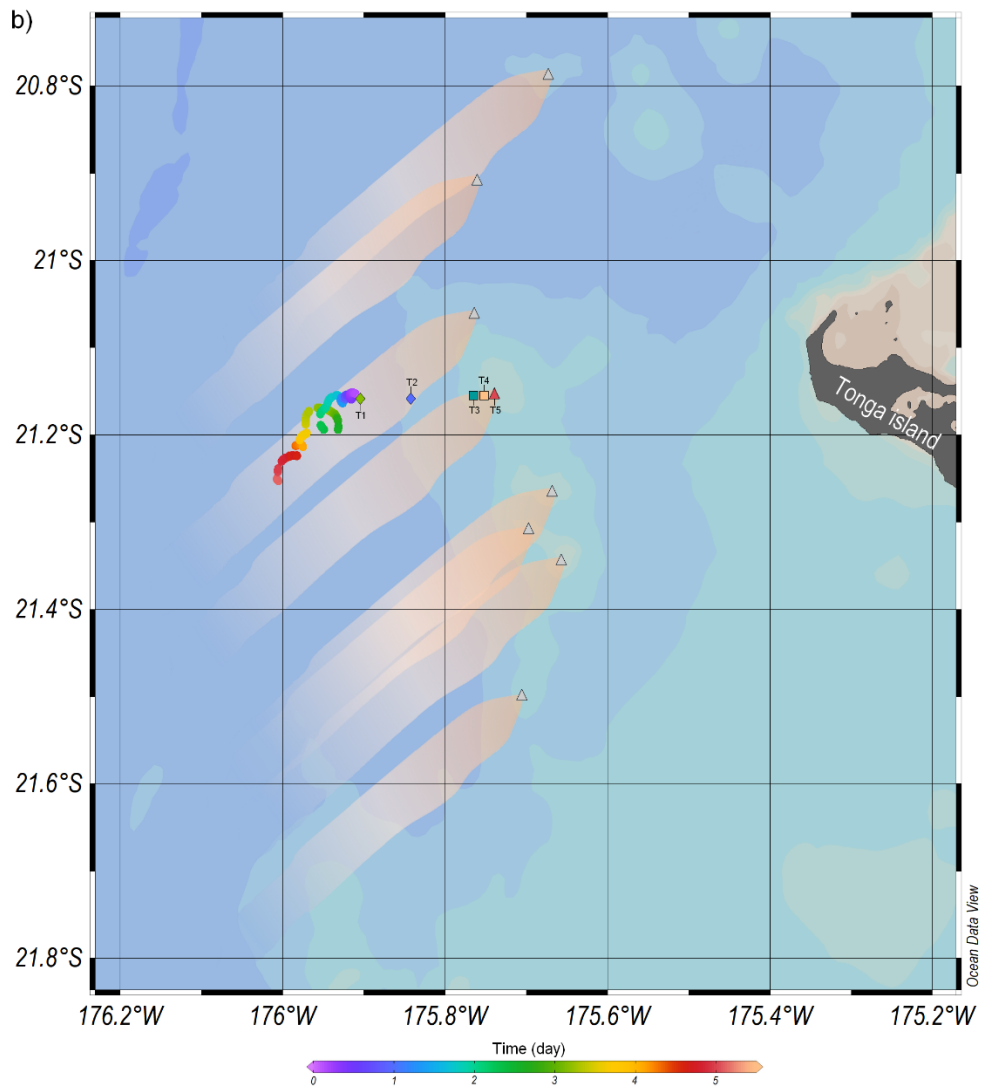
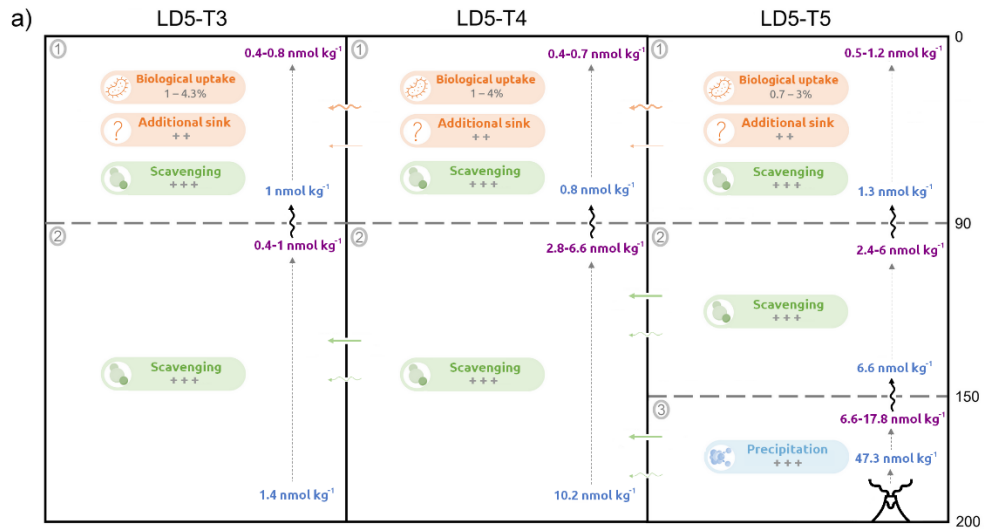


Figure III-6. (a) Representation of the budget for substations T5, T4 and T3 of LD 5. The grey circled numbers at each substation correspond to the number of the sub-boxes representing the (1) upper photic, (2) lower photic and (3)

suboxic layers. The depths at the right correspond to the limit of each sub-box. The dissolved iron concentration ([DFe]) at the greater depth of each sub-box is in blue. The range of [DFe] (i.e., min-max) within each sub-box is in purple. The intensity of each process is illustrated by “+ +” for moderate DFe sink and “+ + +” for strong sink. Orange cells represent processes acting exclusively in the upper photic layer, blue cells represent precipitation acting mainly in the suboxic layer while green cells represent processes that act in all layers. Wavy arrows represent diffusive fluxes (vertical or horizontal) and straight arrows represent advective transports. **(b)** Cartoon illustrating the dispersion of the measured plume in the Lau Basin at substations T5, T4 and T3 of LD 5 and the illustration of the possible many plumes from sources further north or south of our Tonga arc study area. The colored points represent the 5-day southwestward trajectory of the free-drifting mooring line (vertical integration of the currents in the 0-1000 m layer) deployed at LD 5-T1. Note that the plume spreading was drawn according to that trajectory.

At LD 5-T5, the water column was divided into three sub-boxes representing the **(1)** upper photic (0-90 m), **(2)** lower photic (90-150 m) and **(3)** suboxic (150-200 m) layers. Sub-box **(3)** was characterized by high [H<sub>2</sub>S] and low pH and [O<sub>2</sub>]. According to the budget, seawater conditions in this layer mainly promoted the precipitation (Lilley et al., 2013) of a significant portion (up to 86%) of hydrothermal DFe into sulfides and/or oxyhydroxides. This estimate is in agreement with those reported in the literature for deep vents (32 to 90%; Field & Sherrell, 2000; González-Santana et al., 2020; Lough et al., 2019; Massoth et al., 1998). A vertical flux of 17  $\mu\text{mol DFe m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  entering the lower photic layer was estimated (see Text III-S2 for methodological details). In this layer, precipitation was considered negligible as the environmental conditions may no longer favor this process due to constant pH and [O<sub>2</sub>] and the absence of H<sub>2</sub>S. Scavenging removed a large part of DFe in sub-box **(2)** (estimated at 9-63%). Since this wide range was unsatisfying for the budget, this scavenging estimate was finally refined for the sub-box **(2)** using PFe data (see Text III-S3 for methodology of PFe measurements). Obtained scavenging percentages were consistent with those estimated with DFe only, although narrower (40-72% and 67-68% in sub-boxes **(1)** and **(2)**, respectively) and of the same order of magnitude in the two layers. Those scavenging estimates are in good agreement, although slightly higher, with the rare rates reported for hydrothermal systems (~50%; González-Santana et al., 2020). Vertical DFe fluxes into the upper photic layer from the lower photic layer were one order of magnitude lower ( $1.9 \mu\text{mol DFe m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) compared to fluxes from suboxic to lower photic layers but still represented a significant vertical transport of DFe. In this layer **(1)**, biological uptake has also to be considered. Using rates measured during the cruise (9-17  $\text{pmol kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ; Lory et al., 2022), biological uptake resulted in only 0.7-3% of DFe removal in the upper

photic layer. Adding this biological sink and a scavenging rate similar to the one of the lower photic layer, the budget indicated the need for an additional DFe sink estimated at ~36%.

At LD 5-T4 (~0.6 km from T5), two sub-boxes were considered to discriminate processes acting exclusively in the upper photic layer. Since precipitation in this budget is assumed to be negligible far from the hydrothermal source due to seawater physico-chemical conditions, scavenging is the main process acting in the lower photic layer and was estimated to remove a significant portion of DFe (35-72%). Biological uptake led to a removal of DFe of 1-4% (quantified as described above) in the upper photic layer. As for LD 5-T5, an additional DFe sink was estimated to close the budget (13-29%).

At LD 5-T3 (~2 km from T5), scavenging was estimated to remove a significant portion of DFe (31-72%) in the lower photic layer. In the upper photic layer, biological uptake removed 1-4.3% of DFe and to close the budget, an additional moderate sink removing 14-24% of DFe was estimated. It should be noted that horizontal fluxes of DFe could not be quantitatively estimated in lack of accurate flow characterization (as discussed in [Section 2.5.1](#)). Qualitatively, however, the southwestern circulation would infer DFe advection from T5 until T3 in all layers; enhanced turbulent surface flow would also favor DFe diffusion within the upper photic layer, from T5 (high [DFe]) to T4 (moderate [DFe]) and then to T3 (low [DFe]). It should be noted that our data prevented us to consider tidally rectified flows and seamount-induced upwellings in this budget although they could strongly shape the distribution of DFe near shallow sources ([Lavelle, 2006](#); [Lavelle et al., 2004](#)).

This budget indicates that precipitation, scavenging and biological uptake appear to act in similar proportion at all substations. In the upper photic layer, biological uptake is a negligible sink in such iron-rich environment. Scavenging is an important DFe sink in both layers as it removes more DFe from solution (up to 72%) compared with data reported for deep sources ([González-Santana et al., 2020](#)). The additional sink of DFe (up to 36%) required to close the budget in the upper photic layer could correspond to a higher scavenging rate in this layer due to the presence of large proportions of biological particles. A portion of this sink could also be due to the photoreduction of organically bound Fe, in agreement with values previously reported in the literature ( $25 \pm 21\%$ ; [Kuma et al., 1992](#)). Alternatively, a combination of both processes (scavenging and photoreduction) could also explain this additional DFe loss. Nevertheless, a

deeper investigation is necessary to accurately quantify these processes before drawing any conclusions.

It can be noted that T2 and T1 substations were excluded from the budget because no significant [DFe] anomalies were found at these two substations. A clear impact of hydrothermal DFe from T5 was unlikely at these substations, as the main current flow at depth transported the plume southwestward (see **Figure III-6b** and **Section 2.5.1**). Nevertheless, the relatively high [DFe] ( $> 0.5 \text{ nmol kg}^{-1}$ ) observed at these substations could be due to the influence of other active shallow sources further north of the arc ([Baker et al., 2019](#); [German et al., 2006](#)).

DFe from shallow hydrothermal sources does not appear to be transported as far as DFe from deeper sources. This is due to both shorter residence time of surface water masses (a few weeks versus several months at depth) and physico-chemical conditions in surface waters (pH and temperature). The accumulation of DFe released by shallow hydrothermal sources will therefore be much lower than from sources located at depth. Our results show a negligible effect of biological uptake ( $< 5\%$  removal) on DFe distribution. Precipitation is a very important sink for DFe close to the source in the suboxic zone and scavenging seems to act most effectively in the particle-rich surface layer. In addition, one mechanism stabilizing DFe in deep plumes (not discussed in the present study in the absence of data) is DFe complexation with ligands. At shallower depths, photoreduction occurring in the photic layer may instead lead to the dissociation of DFe-stabilizing complexes, releasing inorganic DFe that can then be rapidly scavenged. Therefore, this process must be quantified to conclude on its importance in DFe distribution. Specific surface ocean conditions (dynamics and physico-chemical) preventing DFe accumulation along with chemical and biological processes act together to considerably reduce shallow hydrothermal DFe on a relatively small spatial scale (i.e., a few kilometers). Nevertheless, the cumulative impact of other active shallow sources identified along the Tonga-Kermadec arc (**Figure III-6b**; [Baker et al., 2005](#); [De Ronde et al., 2003](#); [Lupton et al., 2004](#); [Massoth et al., 2007](#)), and those likely not identified yet, still impact [DFe] that are higher in the whole Lau Basin compared to [DFe] east of the Tonga arc. Thus, this small but significant fraction of hydrothermal DFe finally stabilized ( $0.3\text{-}0.5 \text{ nmol kg}^{-1}$ ) is able to fertilize the Lau Basin and trigger diazotroph blooms as demonstrated in [Bonnet et al. \(in rev.\)](#).



## 2.6. Conclusion

The Western Tropical South Pacific Ocean is characterized by the existence of a biogeochemical boundary between its western part, including the Lau Basin and Melanesian waters and characterized by high N<sub>2</sub> fixation, and its eastern part, comprising the western end of the South Pacific gyre and characterized by extremely low diazotrophy rates. Measurements of DFe concentrations in these two subregions confirm that this spatial decoupling of diazotrophy patterns can be explained by the attenuation of Fe limitation west of the Tonga-Kermadec arc. The question of the DFe origin was resolved using the results of an eOMP performed on the cruise transect. By separating the “conservative” component from the DFe section, it was possible to estimate the DFe component coming only from local sources, mostly from hydrothermal sources present in this region. Thus, this study was able to highlight the impact of shallow hydrothermal sources located along the Tonga-Kermadec arc on the DFe cycle of the WTSP Ocean. These sources release a large amount of DFe directly into the surface layer and can fertilize the entire Lau Basin and, to a lesser extent, the Melanesian zone. However, while DFe-rich plumes from deep sources appear to be stabilized and transported in Melanesian waters, DFe from shallow sources persists for only a few tens of kilometers. DFe is indeed lost very rapidly from solution by several physical, chemical, and biological processes such as precipitation and scavenging, some of them acting exclusively in the photic layer such as photoreduction and, to a lesser extent, biological uptake. This weak stabilization of shallow hydrothermal DFe could result in part from the dissociation of DFe-stabilizing complexes and low DFe accumulation mediated by the faster ocean circulation in surface than at depth. Scavenging has also been reported to be more intense in the surface layer, accelerating the removal of shallow hydrothermal iron. Thus, DFe from shallow hydrothermal plumes of the Tonga-Kermadec arc does not appear to be transported over very long distances as previously demonstrated for deep hydrothermal plumes by many studies. However, this small but important fraction of DFe ultimately transported far from the source is sufficient to fertilize the Lau Basin, probably through the cumulative impact of likely many sources located along the Tonga arc. Further analysis of the geochemical differences that may exist between shallow and deep hydrothermal sources and their environment is needed to better understand the stabilization of DFe and other metals in this region. For example, a thorough study of the various ligands released from shallow and deep hydrothermal sources in the region and an



assessment of their stability is needed to understand the differences between these two types of hydrothermal systems. An investigation of the behavior of other hydrothermally-sourced trace metals could help determine whether the low DFe dispersion observed in shallow hydrothermal environments is a distinct feature of that element or may be observed for other dissolved metals (e.g., DMn), allowing conclusion to be drawn about the processes involved (i.e., greater dilution or chemical removal specific to DFe). In addition, further sampling of the Lau Basin with finer temporal and/or spatial scales may be necessary for a more thorough study of the dispersion of iron-rich shallow hydrothermal plumes.

## 2.7. Acknowledgements and Data

All data used in this study are available in the supplementary material, with the exception of the nutrient data (nitrate, phosphate, and silicate). All data from the cruise (including nutrients) will be accessible as soon as they are published at <https://www.seanoe.org/data/00770/88169/>.

We thank the GEOTRACES group for making the dissolved iron transect data available to the public (<http://www.egeotraces.org>), allowing us to define the dissolved iron concentrations of the eOMP water masses presented in this study. We also thank the World Ocean Atlas (WOA; Boyer et al., 2018), World Ocean Circulation Experiment (WOCE; <https://www.ewoce.org/data/index.html>) and Global Ocean Data Analysis Project (GLODAP; Olsen et al., 2020) databases for their extensive hydrographic and biogeochemical datasets used in this study to perform the eOMP analysis. Figures were made using ODV (Schlitzer, 2016). The water mass analysis was performed using the OMP v2.0 MatLab package developed by Johannes Karstensen and Matthias Tomczak (<https://omp.geomar.de/>). Lagrangian Particle Tracking Experiment were performed using the Ariane software (<http://www.univ-brest.fr/lpo/ariane>) and the NEMO numerical dataset (Gurvan et al., 2019). This work was performed in the framework of the TONGA project (TONGA cruise GEOTRACES GPr14, November 2019, <https://doi.org/10.17600/18000884>) managed by the LOV (C. Guieu) and the MIO (S. Bonnet) and funded by the TGIR Flotte Océanographique Française, the A-MIDeX of the Aix-Marseille University, the LEFE-CYBER and GMMC program and the ANR. We warmly thank all the scientists, the captain and the crew of the R/V L'ATALANTE for their cooperative work at sea. We thank Hélène Planquette for the PFe measurements and for reviewing this study. We thank Sandra Nunige and Elvira Pulido for the processing of nutrients analyses. We thank Lise Artigue for her ingenious idea to couple eOMP and biogeochemical analyses. We warmly thank Joseph Resing and an anonymous referee for their extensive review and for the constructive comments on the manuscript.

### 3. Synthèse de l'étude

---

Les résultats de notre étude ont démontré que les masses d'eau d'origine lointaine alimentant le Bassin de Lau ne peuvent expliquer les concentrations observées en surface dans cette région, ce qui nous permet de conclure avec certitude que le fer provient de sources locales de l'Océan Pacifique Sud-Ouest. Les anomalies les plus notables étant toutes localisées dans la partie Est du Bassin de Lau, nous avons pu en déduire que les sources hydrothermales peu profondes massivement présentes le long de l'Arc des Tonga étaient responsables des fortes concentrations en fer dissous observées dans la couche photique. Néanmoins, ces anomalies nous permettent de constater que le fer dissous n'est pas un traceur adéquat de l'hydrothermalisme peu profond à l'échelle du Bassin de Lau, comme peut l'être la signature chimique des particules exportées permettant de retracer l'impact de l'hydrothermalisme sur de plus grandes échelles spatiales, comme nous l'explorerons dans le [Chapitre V](#). En effet, les résultats de notre étude ont mis en évidence une diminution rapide des concentrations en fer dissous à proximité des sources hydrothermales peu profondes. Cette observation surprenante entre en contradiction avec le comportement du fer hydrothermal originaire des sources profondes, lequel est transporté à des milliers de kilomètres de la source d'émission (Resing et al., 2015). Cette différence est liée au temps de résidence plus court des masses d'eau dans la couche de surface, impliquant une dilution plus rapide du DFe à proximité des sources peu profondes. La faible quantité de fer accumulée en surface n'est pas pour autant épargnée puisqu'elle est affectée par divers processus biogéochimiques lors de la dispersion du panache. Certains de ces processus, tels que la précipitation et le scavenging, sont plus marqués en surface qu'en profondeur en raison des conditions physico-chimiques prévalentes en surface, notamment caractérisées par de plus forts niveaux de température et de pH. Certains processus agissent exclusivement dans la couche de surface, tels que l'absorption biologique et la photoréduction, ajoutant alors une contrainte supplémentaire à la dispersion du fer en surface par rapport aux panaches profonds. Toutefois, la fraction faible mais non négligeable de fer dissous finalement transportée loin des sources est suffisante pour fertiliser l'ensemble du Bassin de Lau, probablement en raison de l'impact cumulé de nombreuses sources peu profondes localisées le long de l'Arc des Tonga.

Cette étude a ainsi démontré que les fluides hydrothermaux libérés dans la couche photique ensemencent l'ensemble du Bassin de Lau avec du fer dissous. Cependant, comme

évoqué dans la **section 3.4.1** du **Chapitre I**, ces fluides sont également enrichis en de nombreux autres métaux (Cd, Cu, Hg, Pb) à des concentrations pouvant être toxiques pour le phytoplancton. Toutefois, **l'effet des apports hydrothermaux peu profonds sur le fonctionnement des communautés planctoniques naturelles n'a jamais été caractérisé**. Ce point sera abordé plus en détail dans le **Chapitre IV**.

## 4. Contributions des auteurs à l'étude

---

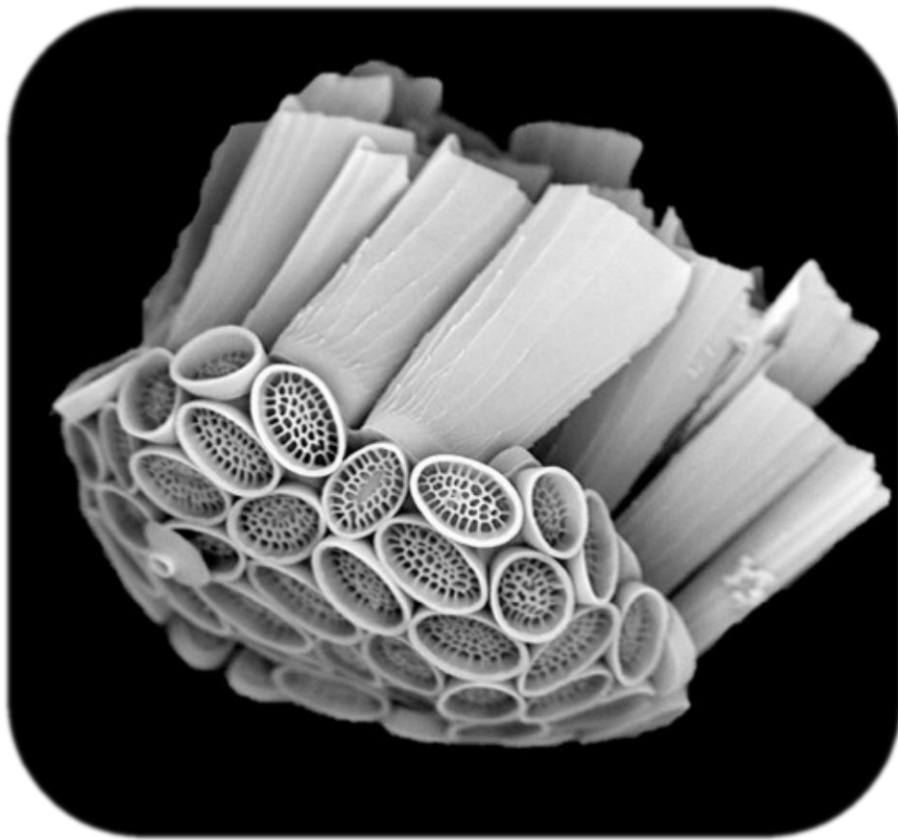
L'ensemble des auteurs a contribué de façon significative à cette étude. La totalité des analyses de DFe en FIA-CL a été réalisée par mes soins sous la supervision de Cécile Guieu et non sans la précieuse assistance de Maryline Montanes. Ces mesures n'auraient pu être effectuées sans l'équipe de prélèvement des échantillons de métaux du container propre durant la campagne TONGA, composée de Matthieu Bressac, Géraldine Sarthou, Veronica Arnone et David González-Santana. J'ai également été en charge de l'étude des masses d'eau par eOMP et des analyses qui en ont découlé (transects de fer théorique et anomalique). Une telle méthodologie n'aurait sûrement pas été possible sans l'encadrement attentif de Vincent Taillandier, qui a identifié les masses d'eau contribuant au transect et s'est révélé d'une grande aide pour l'interprétation des résultats. La validation de l'eOMP a pu être effectuée grâce aux simulations *Ariane* entièrement réalisées par Nicolas Grima et Christophe Maes. J'ai également été en charge de l'analyse des trajectoires des bouées SVP et des flotteurs ARGO et de l'élaboration du budget de DFe, avec l'aide de Vincent Taillandier, Cécile Guieu et Frédéric Gazeau. Pascale Bouruet-Aubertot a pu contribuer significativement à l'élaboration de ce budget par ses estimations de la diffusion verticale des eddies ayant permis le calcul des flux de DFe verticaux en station LD 5-T5. Maria-Elena Vorrath, sous la supervision de Hélène Planquette, a réalisé les mesures de fer particulaire qui ont permis de valider les processus estimés par le budget de DFe. L'ensemble des données ont été traitées et interprétées par mes soins, avec l'aide de Frédéric Gazeau et de Cécile Guieu. La version originale a été écrite par mes soins et profondément revue par Cécile Guieu et Frédéric Gazeau. L'ensemble des auteurs ont contribué à la révision du manuscrit.





# Chapitre IV. Influence des apports hydrothermaux peu profonds sur les communautés planctoniques

*Scyphosphaera porosa* collectée en Station 8 (Karine Leblanc)



*“La joie de regarder et de comprendre est le plus beau cadeau de la nature.”*

**Albert Einstein**





# 1. Présentation de l'étude

---

Dans le **Chapitre III**, nous avons pu mettre en évidence le rôle des sources hydrothermales peu profondes dans la fertilisation du Bassin de Lau en fer dissous, lequel est à l'origine des importantes efflorescences de diazotrophes évoquées dans la **section 1** du **Chapitre I**. Toutefois, dans la **section 3.4.1** du **Chapitre I**, nous avons constaté que les apports hydrothermaux provoquaient deux réponses opposées, à savoir un effet toxique au cœur du panache mais fertilisant à sa périphérie (**Figure I-3a** ; **Bonnet et al., 2018**). De telles observations peuvent s'expliquer par la présence, au sein des panaches, de nombreux métaux essentiels à la croissance des organismes, mais introduits à des concentrations ou sous des formes chimiques susceptibles d'être toxiques pour le phytoplancton (**Dick et al., 2013** ; **German & Seyfried, 2014** ; **Lilley et al., 2013**). **Toutefois, l'impact des fluides hydrothermaux peu profonds sur les communautés planctoniques naturelles de l'océan Pacifique Sud-Ouest n'a jamais été exploré à ce jour.**

L'objectif de la présente étude était d'évaluer l'effet, qu'il soit fertilisant et/ou toxique, des fluides hydrothermaux sur les communautés planctoniques. Pour ce faire, une étude expérimentale de neuf jours a été menée durant la campagne océanographique TONGA. Au sein de huit réacteurs climatiques, différents volumes d'eau de mer de surface et de fluides hydrothermaux collectés à ~200 m ont été mélangés selon une approche en gradient. Le suivi de nombreux stocks (biomasse phytoplanctonique, composition de la communauté, concentrations en thiols) et flux (production nette de la communauté, fixation de N<sub>2</sub>, export de carbone et métaux particuliers) biogéochimiques a permis de conclure quant aux effets des fluides hydrothermaux peu profonds sur la biologie. La composition en métaux du fluide avant mélange et la réponse des communautés face à cet ajout ont permis de tirer des conclusions quant aux potentiels effets toxiques et fertilisants des fluides hydrothermaux peu profonds émis le long de l'Arc des Tonga sur la biologie.

## 2. *Influence of shallow hydrothermal fluid release on the functioning of phytoplankton communities*

---

L'article ci-après a été accepté pour publication dans la revue *Frontiers in Marine Science*, section *Marine Biogeochemistry* (DOI : [10.3389/fmars.2023.1082077](https://doi.org/10.3389/fmars.2023.1082077)).



# *Influence of shallow hydrothermal fluid release on the functioning of phytoplankton communities*

Chloé Tilliette<sup>1</sup>, Frédéric Gazeau<sup>1</sup>, Gemma Portlock<sup>2</sup>, Mar Benavides<sup>3</sup>, Sophie Bonnet<sup>3</sup>, Catherine Guigue<sup>3</sup>, Nathalie Leblond<sup>1</sup>, Caroline Lory<sup>3</sup>, Dominique Marie<sup>4</sup>, Maryline Montanes<sup>1</sup>, Elvira Pulido-Villena<sup>3</sup>, Géraldine Sarthou<sup>5</sup>, Marc Tedetti<sup>3</sup>, Maria-Elena Vorrath<sup>6</sup>, Hannah Withby<sup>2</sup>, Cécile Guieu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, LOV, 06230, Villefranche-sur-Mer, France

<sup>2</sup>Department of Earth, Ocean and Ecological Sciences, School of Environmental Sciences, University of Liverpool, Liverpool, UK

<sup>3</sup>Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO, Marseille, France.

<sup>4</sup>CNRS, Sorbonne Université, UMR7144, Team ECOMAP, Station Biologique de Roscoff, 29680 Roscoff, France

<sup>5</sup>University of Brest, CNRS, IRD, Ifremer, LEMAR, Plouzané, France

<sup>6</sup>University Hamburg, Hamburg, Germany

**Keywords:** hydrothermal fluids, phytoplankton communities, trace metal, fertilizing effect, toxic effect, Western Tropical South Pacific, community functioning, thiol compounds.

## 2.1. Abstract

In the Western Tropical South Pacific (WTSP) Ocean, a hotspot of dinitrogen fixation has been identified. The survival of diazotrophs depends, among others, on the availability of dissolved iron (DFe) largely originating, as recently revealed, from shallow hydrothermal sources located along the Tonga-Kermadec arc that fertilize the Lau Basin with this element. On the opposite, these fluids, released directly close to the photic layer, can introduce numerous trace metals at concentrations that can be toxic to surface communities. Here, we performed an innovative 9-day experiment in 300 L reactors onboard the TONGA expedition, to examine the effects of hydrothermal fluids on natural plankton communities in the WTSP Ocean. Different volumes of fluids were mixed with non-hydrothermally influenced surface waters (mixing ratio from 0 to 14.5%) and the response of the communities was studied by monitoring numerous stocks and fluxes (phytoplankton biomass, community composition, net community production, N<sub>2</sub> fixation, thiol production, organic carbon and metal concentrations in exported material). Despite an initial toxic effect of hydrothermal fluids on phytoplankton communities, these inputs led to higher net community production and N<sub>2</sub> fixation rates, as well as elevated export of organic matter relative to control. This fertilizing effect was achieved through detoxification of the environment, rich in potentially toxic elements (e.g., Cu, Cd, Hg), likely by resistant *Synechococcus* ecotypes able to produce strong binding ligands, especially thiols (thioacetamide-like and glutathione-like compounds). The striking increase of thiols quickly after fluid addition likely detoxified the environment, rendering it more favorable for phytoplankton growth. Indeed, phytoplankton groups stressed by the addition of fluids were then able to recover important growth rates, probably favored by the supply of numerous fertilizing trace metals (notably Fe) from hydrothermal fluids and new nitrogen provided by N<sub>2</sub> fixation. These experimental results are in good agreement with in-situ observations, proving the causal link between the supply of hydrothermal fluids emitted at shallow depth into the surface layer and the intense biological productivity largely supported by diazotrophs in the WTSP Ocean. This study highlights the importance of considering shallow hydrothermal systems for a better understanding of the biological carbon pump.

## 2.2. Introduction

The Western Tropical South Pacific (WTSP) Ocean (18-22 °S, 160 °E-160 °W) has recently been recognized as a hotspot of dinitrogen (N<sub>2</sub>) fixation, harboring some of the highest rates reported to date in the global ocean (Bonnet et al., 2017). Diazotrophs (i.e., N<sub>2</sub>-fixing organisms) have high cellular iron (Fe) quotas relative to other plankton functional groups, as Fe is an essential component of the nitrogenase enzyme catalyzing N<sub>2</sub> fixation (Berman-Frank et al., 2001; Rueter et al., 1992). Hence, their biogeographical distribution has been closely related to ambient Fe concentrations, especially in the subtropical Atlantic Ocean and the WTSP Ocean (Lory et al., 2022; Schlosser et al., 2014). In the WTSP Ocean, diazotroph blooms have also been attributed to elevated, non-limiting concentrations of Fe, along with optimal conditions of temperature and phosphorus availability (Moutin et al., 2005, 2008). Prior to the OUTPACE (Moutin & Bonnet, 2015) and TONGA (Guieu & Bonnet, 2019) cruises performed in the WTSP Ocean, our knowledge of the origin and distribution of Fe in the region was poor, as the Pacific Ocean is severely undersampled, especially for trace metals (Schlitzer et al., 2018). Accurate quantification of dissolved Fe (DFe) distribution along a 6000-km transect during the TONGA cruise has demonstrated that shallow hydrothermal sources (200-300 m) located along the Tonga-Kermadec arc accounted for these elevated DFe concentrations measured in the Lau Basin and Melanesian waters (Tilliette et al., 2022) and trigger the high N<sub>2</sub> fixation rates measured in the region (Bonnet et al., in rev.).

The Tonga-Kermadec subduction zone belongs to the Pacific Ring of Fire hosting nearly three-quarters of the world's active volcanoes (Rinard Hinga, 2015). It is the most linear, convergent and seismically active of the Earth's subduction boundaries (Timm et al., 2013) and consequently carries intense volcanic and hydrothermal activities (2.6 active vents/100 km; Massoth et al., 2007; Pelletier et al., 1998). Submarine hydrothermal activity occurs when water percolates through the fractured oceanic crust. As it penetrates downward, the water is heated (> 400 °C) and undergoes chemical changes by reacting with nearby rocks. At this temperature, the fluid becomes buoyant and rises rapidly in the water column (German et al., 2016). Numerous chemical species can be introduced into the water column by hydrothermal plumes at concentrations much higher than those usually found in the water column (Dick et al., 2013; González-Vega et al., 2020; Lilley et al., 2013). These include gases (e.g., carbon dioxide: CO<sub>2</sub>,

hydrogen sulfide: H<sub>2</sub>S, dihydrogen: H<sub>2</sub>, helium: He) and macronutrients (e.g., nitrate: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, silicate: Si(OH)<sub>4</sub>, phosphate: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). They also contain dissolved and particulate trace metals, some being essential although toxic at high concentrations (e.g., copper: Cu, zinc: Zn) and others non-essential and even harmful (e.g., cadmium: Cd, mercury: Hg, lead: Pb) for many organisms including phytoplankton (Azeh Engwa et al., 2019; DalCorso, 2012; Mehana, 2014; Thomas et al., 1980). Contrary to mid-ocean ridges where hydrothermal vents are located deep (3000-4000 m), in some regions such as the WTSP or the Aegean Sea, hydrothermal vents can be shallow (< 300 m) and inject such elements directly into the surface layer (Massoth et al., 2007; Zhang et al., 2020). Thus, besides fertilization by trace metals such as Fe (Ardyna et al., 2019; Schine et al., 2021), toxic effects may also occur for plankton communities due to the proximity of the vent, where fluids can be highly concentrated in these elements (Lilley et al., 2013). In addition, plumes from shallow hydrothermal sources supply fresher and more labile material (Hawkes et al., 2014) compared to inputs reaching surface waters from deep systems (Tagliabue et al., 2010) and thus may be more bioavailable to surface phytoplankton. These fluids could therefore affect (positively or adversely) the functioning of the planktonic ecosystem and the biological carbon pump.

Numerous studies have reported on the effects of trace metal additions, alone or in combination, in mono-specific cultures or on natural phytoplankton assemblages. They all revealed that plankton communities release binding ligands into the environment to face metal stress (e.g., Dupont and Ahner, 2005; Hoffmann et al., 2012; Horvatić and Peršić, 2007; Lage et al., 1996; Leal et al., 1999; Morel and Price, 2003; Permana and Akbarsyah, 2021; Wu and Wang, 2012). In particular, thiols, which are low molecular weight peptides comprising a sulfhydryl group (-SH; Buckberry and Teesdale-Spittle, 1996; Morrison et al., 2010), are an important component of the ligand pool and have been shown to be responsible for the near-complete complexation of several trace metals in surface waters, rendering them non-bioavailable (Dupont et al., 2006; Satoh et al., 1999; Tang et al., 2000). Such compounds may have a key role in detoxifying an environment rich in harmful elements (Ahner & Morel, 1995; Grill et al., 1989; Zenk, 1996). Yet to date, no study has explored the effect of natural metal-rich shallow hydrothermal inputs on plankton communities. In the present study, we conducted an innovative experiment to investigate the effects of hydrothermal fluids from shallow sources located along the Tonga-Kermadec arc on natural plankton communities of the WTSP Ocean. During the

TONGA cruise, different volumes of hydrothermal fluids collected from an identified active vent along the Tonga arc were added to surface waters collected in a remote area unaffected by hydrothermal fluids. This nine-day experiment allowed for the examination of the community functioning as a whole and for the investigation of the effects of hydrothermal fluids on numerous biological and biogeochemical stocks and fluxes (e.g., biomass, community composition, thiols and fluorescent dissolved organic matter (FDOM) concentrations, biological productivity, N<sub>2</sub> fixation, export of material) in a system mimicking the natural physico-chemical conditions prevailing in the region.



## 2.3. Materials and methods

### 2.3.1. Hydrothermal fluid enrichment experiment

#### 2.3.1.1. *Experimental design*

The experiment was conducted as part of the TONGA cruise (GEOTRACES GPpr14, November 2019, R/V *L'ATALANTE*; Guieu and Bonnet, 2019) in 300 L high-density polyethylene (HDPE) and trace metal free experimental tanks (referred hereafter as minicosms; **Figure IV-1a**). Each minicosm was equipped with a lid supporting six rows of LEDs (Alpheus©) composed of blue, green, cyan and white units mimicking the natural light spectrum. A 250 mL HDPE bottle was screwed onto a polyvinyl chloride valve that remained open throughout the experiment to collect exported material at the conical base of each minicosm. Photosynthetically active radiation (PAR; 400-700 nm) and temperature were continuously monitored in each minicosm using a QSL-2100 irradiance sensor (Biospherical Instruments Inc©) and a HOBO TidbiT® v2 temperature data logger (Onset), respectively.

The experimental system was composed of nine minicosms installed in a light-isolated, air-conditioned, clean-room container (99.9% filtration of particles larger than 0.2 µm by a high efficiency particulate air filter; **Figure IV-1b**). Prior to the experiment, minicosms were meticulously washed with a high-pressure cleaner (Kärcher®) and filled with a mixture of fresh water and surfactant (Decon™) for 24 h. They were then refilled with fresh water and acidified with hydrochloric acid (Suprapure HCl; Supelco®; final pH ~2). After 24 h, minicosms were emptied and rinsed with deionized water. The temperature of the container was adjusted 2 °C below *in-situ* temperature level to facilitate maintaining temperature close to the targeted level (i.e., *in-situ* temperature) using a temperature-control system placed in each minicosm during the experiment (see thereafter).

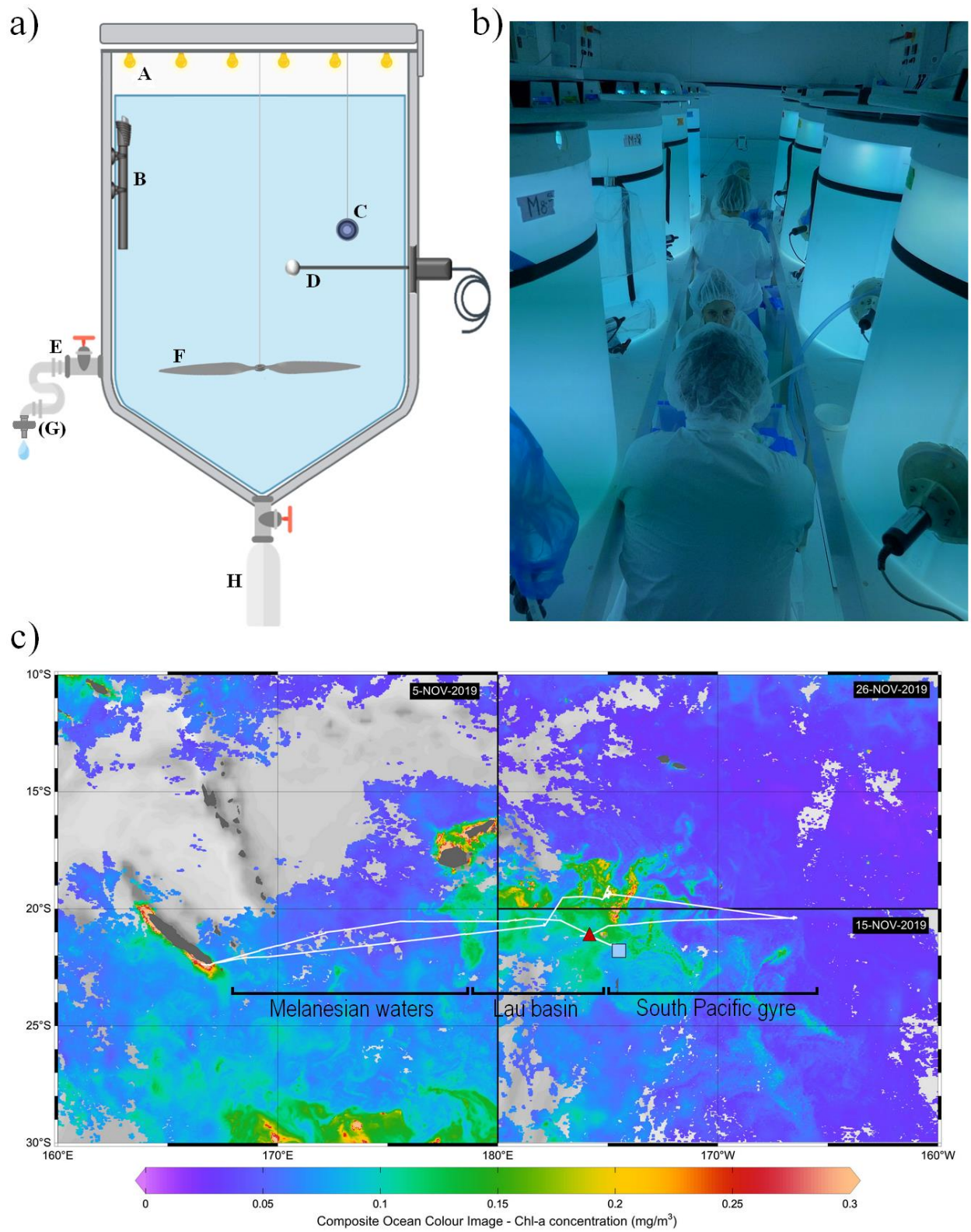


Figure IV-1. Methods used for the hydrothermal fluid enrichment experiment. (a) Scheme illustrating the different components of a minicosm with A. LED cover, B. heating resistor, C. temperature data logger, D. photosynthetically active radiation (PAR) sensor, E. sampling tube, F. motorized propeller, G. filtration cartridge

(used only for some parameters) and **H.** particle trap. **(b)** Picture taken during sampling, showing eight of the nine minicosms used during the experiment and installed in the “clean-room” container. **(c)** Cruise transect superimposed on surface chlorophyll-*a* concentrations ( $\text{mg m}^{-3}$ ). Chlorophyll-*a* concentrations were derived from satellite images acquired during the respective period of occupancy: 5 November 2019 for the western part of the transect, 15 November for the southeastern part, and 29 November for the northeastern part. The position of the end-members sampled for the minicosm experiment is represented by a red triangle for the fluid end-member and a blue square for the surface end-member. Note that an effort was made to sample waters relatively low in chlorophyll-*a* for the surface end-member ( $< 0.1 \text{ mg m}^{-3}$ ). The hooks under the transect represent the different subregions studied during the cruise: Melanesian waters and the Lau Basin at the west and the South Pacific Gyre at the east.

The experimental protocol followed a gradient approach, with one control and seven minicosms enriched with increasing volumes of hydrothermal fluids: from 1.8 to 14.5% of the total volume added to surface waters (**Table IV-1**). These ratios were chosen based on previous DFe measurements during the OUTPACE cruise (Guieu et al., 2018), where DFe likely from hydrothermal origin reached concentrations up to 66 nM while in surface waters ( $< 100 \text{ m}$ ) impacted by these fluids, [DFe] reached 1-2 nM. Depending on their vertical and horizontal distance from the source, communities will be subjected to different fluid-water mixing. Closer to the source, communities will be subjected to higher enrichments (5-12 nM at 100-150 m during OUTPACE, corresponding to mixing rates of 8-18%) while those more distal from the source will be subjected to lower mixing, due to high fluid dilution, similar to those observed at the surface during OUTPACE (corresponding to mixing of 1.5-4.5%). The gradient chosen thus covers the different conditions to which communities may be subjected. The ninth minicosm, labeled M9, was used to sample both end-members (hydrothermal fluids and surface waters unaffected by hydrothermal fluids) for all parameters and processes considered prior to their mixing (see **section 2.3.1.2**).

Table IV-1. Gradient approach considered for the experiment.

<b>Treatment</b>	Control	1.8%	3.6%	5.5%	7.3%	9.1%	10.9%	14.5%
<b>Volume of fluid (L)</b>	0	5	10	15	20	25	30	40
<b>Volume of surface water (L)</b>	275	270	265	260	255	250	245	235

*Note.* Treatment (in %) represents the proportion of hydrothermal fluid added to surface waters.

### 2.3.1.2. *End-member sampling and mixing protocol*

The nine minicosms were first filled with surface water sampled on November 10, 2019, at the western boundary of the South Pacific Gyre (21.69 °S, 174.74 °W), located outside the influence of volcanic activity and characterized by low chlorophyll concentrations ( $< 0.1 \text{ mg m}^{-3}$ ; **Figure IV-1c**). Seawater was pumped at 5 m at 10 p.m. (local time) using a high flow peristaltic pump (TecamySer®). A volume of 275 L was evenly and synchronously distributed in the nine minicosms using nine HDPE pipes. M9 was sampled the next day at 6 a.m. for the measurement of all stocks and fluxes, which are necessary to characterize the properties of the surface end-member shortly before mixing. M9 was then emptied and rinsed with deionized water.

Hydrothermal fluids were sampled upon arrival at the station, on November 11, 2019, at 9:30 a.m. (local time). Sampling was performed at 21.15 °S, 174.75 °W above an active shallow hydrothermal source (**Figure IV-1c**). Seawater was pumped at 200 m (i.e., the depth at which the strongest acoustic and chemical anomalies were measured; [Tilliette et al., 2022](#)) to fill the minicosm M9 using the same pumping device as for the surface end-member. After having collected the samples for the parameters and processes needed to characterize the fluid end-member, M9 was used for the mixing. In each of the eight minicosms, different volumes of surface seawater were removed and replaced by the same volumes of fluid end-member, following the gradient approach described in **Table IV-1**. The entire process (pumping and mixing of the two end-members) required 13 h. Concurrently, a CTD cast (conductivity, temperature and depth; SeaBird SBE 911 Plus rosette-mounted) was performed above the hydrothermal source to compare parameters measured in the minicosms to the *in-situ* data (see below).

### 2.3.1.3. *Final adjustments and launch of the experiment*

Immediately after mixing, 260 mg of  $^{13}\text{C}$ -labeled sodium bicarbonate ( $^{13}\text{C}\text{-NaHCO}_3$ ; Sigma-Aldrich®) was added to each minicosm to monitor the incorporation of dissolved inorganic carbon (DIC) into particulate organic carbon (POC). An initial  $^{13}\text{C}$ -DIC signature of ca. 500‰ was achieved. The rotating propellers fitted in each minicom (**Figure IV-1a**) were set at 9 rotations per minute, creating a slight turbulence allowing particles to remain in suspension. A

12:12 light cycle was simulated with a maximum irradiance of  $\sim 735 \mu\text{mol photons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  reached between 9:30 a.m. and 5 p.m. (local time). The seawater temperature in each minicosm was regulated during the entire experiment to the surface *in-situ* value ( $25.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ) using heating resistors (500 W; Aquamedic™) regulated by control units (Corema™).

#### 2.3.1.4. *Sampling*

Sampling was performed on six occasions for most parameters during the nine-day experiment: 12 h (day 0.5), 24 h (day 1), 48 h (day 2), 96 h (day 4), 144 h (day 6) and 216 h (day 9) after mixing the two end-members. However, some parameters requiring low volume, such as for flow cytometry analyses, were sampled daily. The parameters studied included: photosynthetic pigment concentrations, phytoplankton abundances, net community production (NCP),  $\text{N}_2$  fixation rates, DFe, thiols, FDOM and nutrients concentrations. All samples were collected from the sampling tube installed on each minicosm (**Figure IV-1a**) under the cleanest possible conditions by gravity and without filtration, except for thiol and macronutrient samples filtered on sterile Sartobran® 300 cartridges (0.45  $\mu\text{m}$  pre-filtration and 0.2  $\mu\text{m}$  final filtration) connected to the sampling tubes of each tank. Macro-nutrients were analyzed (see **Text IV-S1**) and are described in detail in [Bonnet et al. \(in rev.\)](#). The sampling protocol is illustrated in **Table IV-S1**. The duration of the experiment was imposed by the tight schedule of the cruise and the need to sample less than 50% of the initial volume by the end of the experiment to minimize the associated bias.

### 2.3.2. Analytical methods

#### 2.3.2.1. *Dissolved iron and particulate trace metals*

DFe samples were collected in 60 mL LDPE bottles after filtration through sterile Sartobran® 300 cartridges (pre-filtration on 0.45  $\mu\text{m}$  and final filtration on 0.2  $\mu\text{m}$ ). Right after collection, seawater samples were acidified to pH  $\sim 1.7$  with 2‰ (v/v) hydrochloric acid (HCl, Ultrapure® Merck) under a class 100 laminar flow hood, double-bagged, and stored at ambient temperature in the dark before shore-based analysis. DFe concentrations were determined by flow injection and chemiluminescence detection as described in [Tilliette et al. \(2022\)](#).



Trace-metal clean rosette casts were conducted to sample dissolved and particulate trace metals above the hydrothermal source. DFe samples were analyzed as described above (see [Tilliette et al. \(2022\)](#) for further details). The protocol for other dissolved and particulate trace metal measurements is presented in **Text IV-S2**.

#### 2.3.2.2. *Biological stocks*

*Photosynthetic pigments.* Samples of 2.7 L were filtered within 2 h of collection through 25 mm glass fiber filters (GF/F; Whatman™; 0.7 μm). After filtration, filters were transferred to cryovials, flash-frozen in liquid nitrogen and stored at -80 °C pending analysis. Nine months after collection, samples were processed by the SAPIGH analytical platform at the Institut de la Mer de Villefranche (IMEV, France). Filters were extracted at -20 °C in 3 mL of methanol (100%) containing vitamin E acetate (Sigma-Aldrich®). They were crushed by sonication before being clarified one hour later by vacuum filtration. The extracts were analyzed within 24 h using a complete Agilent Technologies® 1200 series high-performance liquid chromatography (HPLC) system. The contribution of the identified pigments and their taxonomic significance were determined according to [Uitz et al. \(2006\)](#). The biomass of haptophyceae, diatoms and dinoflagellates was thus estimated from 19'-hexanoyloxyfucoxanthin, fucoxanthin and peridinin, respectively.

*Abundance of Synechococcus and Prochlorococcus cells.* Samples of 7 mL were fixed with a mixture of 0.25% glutaraldehyde and 0.01% Pluronic F-68, flash-frozen in liquid nitrogen and stored at -80 °C pending analysis. Samples were analyzed at the Station Biologique de Roscoff as described in [Marie et al. \(1999\)](#). Briefly, 1 mL of thawed sample was transferred into a cryotube and analyzed using a BD FACSCanto™ II flow cytometer equipped with 488 and 633 nm lasers. Signal was triggered on red fluorescence and samples were run for 3 minutes with a flow rate around 100 μL min<sup>-1</sup>. *Synechococcus* were discriminated from *Prochlorococcus* cells through the presence of the pigment phycoerythrin.

During the cruise, rosette casts were conducted to sample for photosynthetic pigments as well as *Prochlorococcus* and *Synechococcus* abundances above the hydrothermal source. The collected samples were analyzed as described above.

### 2.3.2.3. *Biological fluxes*

*Net community production.* Samples of 2.7 L were filtered through pre-combusted (450 °C, 4 h) and pre-weighed GF/F filters. Filters were then stored in petri dishes and dried at 60 °C for 24 h. Shortly before analysis, each sample was acidified by adding HCl (2 N) to remove the inorganic carbon fraction. POC concentrations and carbon isotopic signature were measured by an elemental analyzer coupled to an isotope ratio mass spectrometer (EA-IRMS; Vario Pyrocube-Isoprime 100, Elementar®). DIC concentrations were determined using the R package *seacarb* developed by [Lavigne and Gattuso \(2010\)](#) using the pre-requisite pH and total alkalinity data measured during the experiment (see **Texts IV-S3** and **S4**).  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC concentrations were measured as described in [Maugendre et al. \(2017\)](#). NCP was finally calculated using all these parameters according to the method of [de Kluijver et al. \(2010\)](#).

*N<sub>2</sub> fixation rates.* Rates were measured using the <sup>15</sup>N<sub>2</sub> bubble technique ([Montoya et al., 1996](#)), intentionally chosen to avoid any potential trace metal or dissolved organic matter contaminations ([Klawonn et al., 2015](#)), as both have been found to control N<sub>2</sub> fixation or *nifH* gene expression in this region ([Benavides et al., 2017](#); [Moisander et al., 2014](#)). Samples collected in 2.25 L acid-washed polycarbonate bottles were amended with 2 mL of 98.9% <sup>15</sup>N<sub>2</sub> (Cambridge isotopes), incubated in on-deck incubators connected to surface circulating seawater and shaded at the specified irradiances using blue screening. Incubations were stopped by filtering the entire incubation bottle onto pre-combusted (450°C, 4 h) GF/F filters. Filters were subsequently dried at 60 °C for 24 h before analysis of <sup>15</sup>N:<sup>14</sup>N ratio and particulate N using an EA-IRMS (Integra 2, SerCon Ltd) as described in [Bonnet et al. \(2018\)](#). The <sup>15</sup>N:<sup>14</sup>N of the N<sub>2</sub> pool available for N<sub>2</sub> fixation ([Montoya et al., 1996](#)) was measured in all incubation bottles by membrane inlet mass spectrometry to ensure accurate rate calculations as fully described in [Bonnet et al. \(2018\)](#).

### 2.3.2.4. *Dissolved organic compounds*

*Thiols.* Thiol samples were collected in 125 mL trace metal-clean low-density polyethylene (LDPE) bottles (Nalgene®) after filtration through sterile Sartobran® 300 cartridges. Samples were then double-bagged and stored frozen at -20 °C pending analysis. Samples were defrosted at room temperature in the dark, and thiol concentrations were measured

electrochemically using a Metrohm  $\mu$ Autolab III. The working electrode was a hanging mercury drop electrode, the reference electrode was Ag/AgCl with a glass salt bridge filled with 3 M KCl, and the counter electrode a glassy carbon rod. The voltammetric method was taken from [Pernet-Coudrier et al. \(2013\)](#).

Briefly, a sample aliquot of 10 mL was transferred into an acid-cleaned voltammetric quartz cell under a laminar flow hood and acidified to pH 2 using trace-metal grade HCl. The solution was spiked with 30  $\mu$ L of 10 ppm molybdenum(VI) and then purged with nitrogen (99.99%) for 5 minutes. A deposition potential of 0 V was applied for 150 s with stirring followed by a 5-s rest time. Using differential pulse mode, the potential scan ranged from 0 to -0.65 V. Compound concentrations were determined by standard addition of thioacetamide (TA, Fisher Scientific) and glutathione (GSH, reduced, Sigma-Aldrich) standards. Two additions were made for each sample, with four measurements per addition. The peak height was measured using ECDSOFT ([Omanović & Branica, 1998](#)).

*Fluorescent dissolved organic matter.* FDOM samples were collected in pre-calcined glass bottles and immediately filtered through pre-calcined GF/F filters using a low vacuum glass filtration system. The resulting filtrates were transferred to 100 mL pre-calcined amber glass bottles with Teflon®-lined caps. The ampoules were stored in the dark at -20 °C until analysis.

Within three months of collection, FDOM measurements were performed with a F-7000 spectrofluorometer (Hitachi®). Excitation-emission matrices (EEMs) were conducted over the excitation ( $\lambda_{\text{Ex}}$ ) and emission ( $\lambda_{\text{Em}}$ ) wavelength ranges of 200-500 nm and 280-550 nm, respectively. EEMs were blank-corrected, Raman-normalized and converted into quinine sulfate unit (QSU). EEMs were treated with parallel factor analysis (PARAFAC) executed using the DOMFluortoolbox v1.6 ([Stedmon & Bro, 2008](#)) running under MATLAB® 7.10.0 (R2010a) for the identification of the main fluorophores according to [Ferretto et al. \(2017\)](#) and [Tedetti et al. \(2016, 2020\)](#).

#### 2.3.2.5. *Exported material*

At the end of the experiment, particle traps were removed, closed and stored at 4 °C in the dark in a 4% formaldehyde solution pending analysis. Samples were processed according to the



standard protocol followed by the “Cellule Pièges” (INSU-CNRS). After removal of the swimmers (zooplankton), samples were rinsed three times in MilliQ water and lyophilized. The total amount of material collected was weighed to estimate the total exported flux. Three aliquots were then weighed to estimate total carbon, POC as well as particulate trace metals exported during the experiment: Fe and Cu.

Total carbon was measured with a CHN elemental analyzer (2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer, Perkin Elmer®) on weighted subsamples. POC was measured similarly, after removing inorganic carbon by acidification with 2 N HCl.

Particulate Fe and Cu concentrations were measured by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry; Perkin-Elmer® Optima-8000) on acid-digested samples. Digestions were performed in Teflon® vials by adding Suprapur grade acids to weighed subsamples in two steps: (1) 1 mL of 65% nitric acid (HNO<sub>3</sub>) followed by a mixture of (2) 500 µL of 65% HNO<sub>3</sub> and 500 µL of 40% hydrofluoric acid. After each step, samples were heated at 150 °C for 5 h. Several aliquots of blanks and certified reference material (GBW, NRCC) were digested and analyzed under the same conditions. Blanks (reagent alone and reagent + blank filter) were below the detection limit (DL). The percentage recovery obtained with the certified reference material indicated accurate digestion and quantitative analysis for all elements (Fe: 94 ± 4%, Cu: 97 ± 3%).

#### 2.3.2.6. *Statistical analyses*

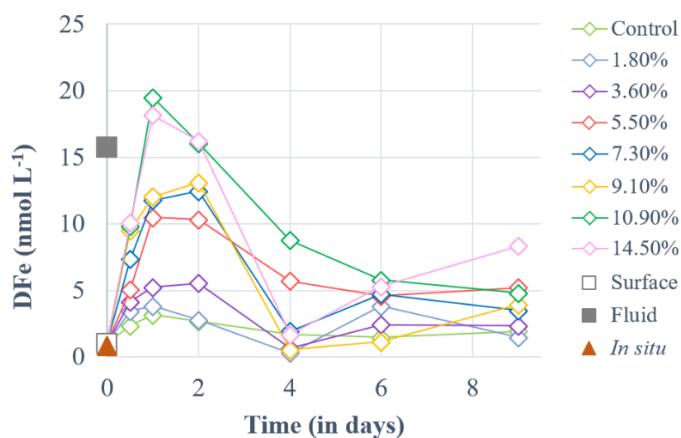
To estimate whether the addition of different hydrothermal fluid volumes had an effect on the measured parameters as a function of time, multiple linear regressions with interaction were performed following [James et al. \(2013\)](#). These regressions were modeled to follow the formula  $y = ax_1 + bx_2 + c$ , with  $y$ , the parameter of interest;  $x_1$ , the mixing ratio (in %);  $x_2$ , the sampling time and  $c$ , the intercept. In order to compare the growth and decline phases of the control to the kinetics observed in the fluid-enriched treatments, regressions were performed independently at the start (12 h, 24 h, 48 h) and at the end (96 h, 144 h, 216 h) of the experiment via the *lm* function in R software. In case of significant interaction ( $p$ -value ( $p$ ) < 0.05), a pairwise post-hoc comparison test was performed to determine the percentage(s) of enrichment having an effect on the considered parameter using the *emmeans* package ([Lenth et al., 2019](#)).

## 2.4. Results

Irradiance, temperature and pH on the total scale during the experiment are shown in **Figure IV-S1**. Briefly, the different L:D cycles (Light:Dark) were stable for all minicosms. The targeted experimental temperature (25.7 °C) was achieved in each minicosm, although a lower temperature (25.2 °C) was recorded in the +9.1% fluid treatment. However, this value was within the range of *in-situ* surface temperatures and likely did not significantly impact the results presented. Since the pH of the fluid end-member was very low (~6.5), decreases in pH proportional to the addition of fluid were observed. These pH values gradually returned to the values observed *in-situ* in surface waters, due to CO<sub>2</sub> outgassing during the experiment. Dilution curves performed on pH, nutrients and DFe data are shown in **Figure IV-S2** and attest the accuracy and quality of the mixing performed.

### 2.4.1. Dissolved iron

DFe concentration ([DFe]) in the fluid end-member was 15-fold higher than in the surface end-member. [DFe] followed quite similar dynamics in all fluid-enriched treatments (**Figure IV-2**). They increased until day 1, peaking at 3.2-19.5 nmol L<sup>-1</sup>, before gradually decreasing until the end of the experiment.



**Figure IV-2. Temporal dynamics of dissolved iron (DFe) concentrations for a gradient of fluid addition (in % of total minicosm volume).** DFe concentrations measured in the surface and fluid end-members are represented by an empty and a solid gray square, respectively. The red triangle represents the concentration measured *in-situ* above the sampled hydrothermal source at 5 m during the CTD casts of TONGA cruise.

In the following section, the results will be discussed according to two selected periods of the experiment: period 1 (P1) from the start of the experiment to day 2 and period 2 (P2) from day 2 to the end of the experiment.

## 2.4.2. Stocks and fluxes during the experiment

### 2.4.2.1. *Biological stocks: cyanobacteria*

*Prochlorococcus* abundance increased in all minicosms during P1, independent of fluid treatment ( $p > 0.05$ ; **Figure IV-S3a**), although the maximum abundances reached were 1.1 to 2-fold higher in the fluid-enriched treatments relative to control (**Table IV-2**), except for the +3.6 and +10.9% fluid treatments. *Prochlorococcus* populations then gradually decreased until the end of P2, independently of the treatment ( $p > 0.05$ ; **Figure IV-S3a**). In contrast, *Synechococcus* populations showed significant differences between the fluid-enriched treatments and the control ( $p < 0.05$ ; **Figure IV-S3b**). Control populations increased until day 1 only, before decreasing. Population in the +7.3% fluid treatment followed the same kinetics as in the control, although the maximum abundance was two-fold higher (**Table IV-2**). Comparatively, *Synechococcus* grew in all other fluid-enriched treatments until day 2, reaching up to 8-fold higher maximum abundance as compared to the control. *Synechococcus* populations decreased in most minicosms during P2, even reaching a near-zero abundance in some treatments ( $p > 0.05$ ; **Figure IV-S3b**). Modest increases in abundance were observed for three of the seven fluid-enriched treatments between days 6 and 8. Only the +1.8% fluid treatment reached its maximum abundance in P2 (x3.7 relative to the control; **Table IV-2**).

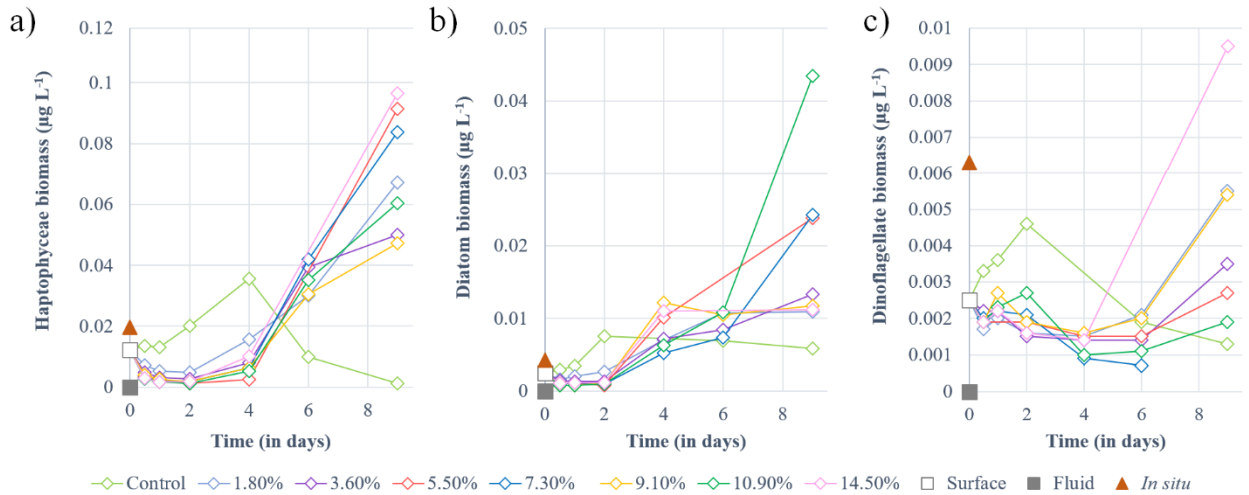
**Table IV-2.** Factor of maximum relative changes in cyanobacteria populations in hydrothermal fluid-enriched treatments relative to the control.

Treatment	<i>Prochlorococcus</i>	<i>Synechococcus</i>
1.8%	1.1 (day 2)	3.7 (day 8)
3.6%	0.7 (day 2)	4.3 (day 2)
5.5%	1.4 (day 2)	4.6 (day 2)
7.3%	1.6 (day 2)	2.1 (day 1)
9.1%	1.5 (day 2)	7.5 (day 2)
10.9%	0.9 (day 2)	3.4 (day 2)
14.5%	2.0 (day 2)	4.3 (day 3)

*Note.* The sampling time at which these maximum relative changes were observed is indicated in parentheses. The abundance of cyanobacteria (*Prochlorococcus* and *Synechococcus*) was measured by flow cytometry.

#### 2.4.2.2. Biological stocks: non-cyanobacterial phytoplankton

Haptophyceae biomass ( $B_{\text{hapto}}$ ) in the control increased throughout P1 (**Figure IV-3a**) before decreasing during P2. In comparison ( $p < 0.01$ ), no increase in biomass was observed in the fluid-enriched treatments during P1, as  $B_{\text{hapto}}$  decreased (reaching  $\sim 0.004 \mu\text{g L}^{-1}$ ) relative to the initial biomass ( $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ ). During P2,  $B_{\text{hapto}}$  continued to increase until day 4, peaking at  $0.035 \mu\text{g L}^{-1}$ , before gradually decreasing (**Figure IV-3a**). Stagnant in P1,  $B_{\text{hapto}}$  in fluid-enriched treatments increased throughout P2, reaching values twice the one in the control (up to  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $p < 0.01$ ). Diatom biomass ( $B_{\text{dia}}$ ) remained stable in the control ( $\sim 0.0031 \mu\text{g L}^{-1}$ ) within the first 24 h relative to the initial biomass ( $0.0025 \mu\text{g L}^{-1}$ ). It then doubled at the end of P1 (**Figure IV-3b**) and remained stable throughout P2 ( $\sim 0.0025 \mu\text{g L}^{-1}$ ).  $B_{\text{dia}}$  in the fluid-enriched treatments remained stable during P1 at much lower values than those reached in the control ( $p < 0.002$ ). It then increased from the start of P2 until day 6.  $B_{\text{dia}}$  then stabilized in most fluid-enriched treatments, except for the +5.5, +7.3 and +10.9% fluid treatments in which a significant increase was observed at the end of P2 (up to  $0.043 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $p < 0.006$  relative to the control). Dinoflagellate biomass ( $B_{\text{dino}}$ ) in the control increased throughout P1, peaking at  $0.046 \mu\text{g L}^{-1}$  before decreasing until the end of P2 (**Figure IV-3c**). The opposite was observed in the fluid-enriched treatments, displaying a decreasing trend ( $p < 0.001$ ) during P1 ( $\sim 0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ ), which continued until day 4. It stabilized between 4 and 6 days before increasing significantly in the fluid-enriched minicosms until the end of P2 ( $p < 0.05$  relative to control).



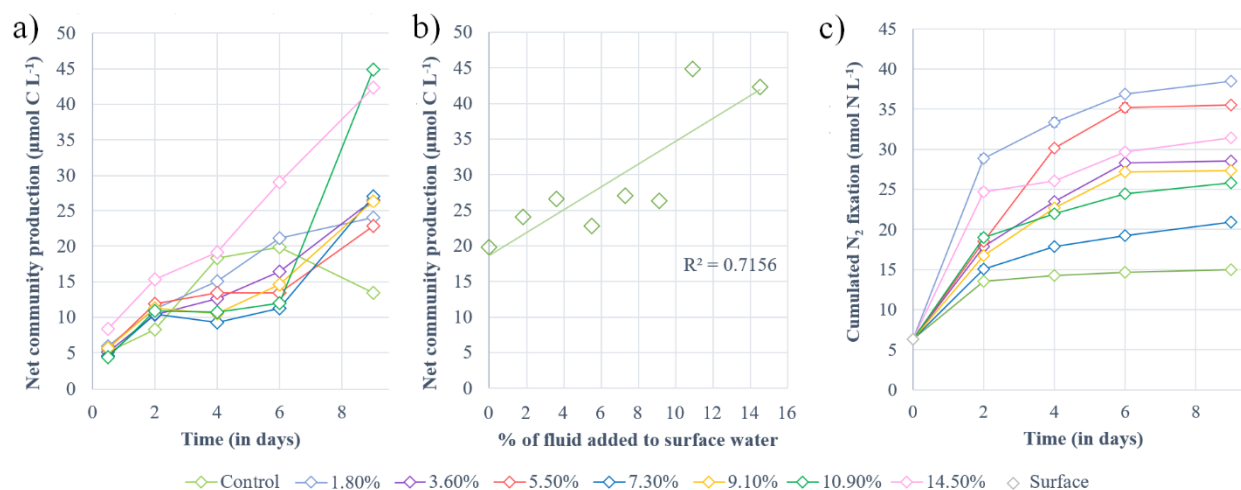
**Figure IV-3. Temporal dynamics of non-cyanobacterial phytoplankton biomass ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) for a gradient of fluid addition (in % of total minicosm volume). (a) haptophyceae (i.e., 19'-hexanoyloxyfucoxanthin), (b) diatoms (i.e., fucoxanthin) and (c) dinoflagellates (i.e., peridinin). Values measured for each pigment in the surface and fluid end-members are represented by an empty and a solid gray square, respectively. The red triangle represents the value measured *in-situ* above the sampled hydrothermal source at 5 m during the CTD casts of TONGA cruise.**

### 2.4.3. Biological fluxes

Cumulated NCP increased during P1 similarly in all treatments ( $p > 0.08$ , **Figure IV-4a**). At the start of P2, a slight shift occurred: while control NCP continued to increase, NCP in fluid-enriched treatments stabilized until day 6 (except for the +14.5% fluid treatment; **Figure IV-4a**). Control NCP stabilized after 4 days, peaking at  $19.8 \mu\text{mol C L}^{-1}$ , before decreasing. In comparison, cumulated NCP in fluid-enriched treatments finally increased significantly at the end of P2, to higher levels than in the control ( $\sim 30.6 \mu\text{mol C L}^{-1}$ ,  $p < 0.04$ ). A strong positive correlation was observed between the maximum cumulative NCP reached for each treatment and the percentage of fluid enrichment ( $R^2 = 0.72$ ,  $p < 0.05$ ; **Figure IV-4b**).

Cumulative  $\text{N}_2$  fixation (**Figure IV-4c**) also increased in all minicosms during P1. It stabilized in the control at the end of P1 while it continued to increase, although less sharply, in the fluid-enriched treatments. Cumulated  $\text{N}_2$  fixation in the control remained stable during P2, peaking at  $15 \text{ nmol N L}^{-1}$  (**Figure IV-4c**). In comparison,  $\text{N}_2$  fixation continued to increase throughout P2 in the fluid-enriched treatments, reaching values 2.5-fold higher than the control.

No significant correlation was found between the maximum cumulative N<sub>2</sub> fixation reached for each treatment and the percentage of fluid added ( $R^2 = 0.019$ ,  $p = 0.96$ ).



**Figure IV-4. Processes studied during the experiment.** (a) cumulated <sup>13</sup>C-net community production and (b) highest values of cumulated <sup>13</sup>C-net community production obtained for each minicosm (i.e., day 6 for the control and day 9 for the fluid-enriched treatments) as a function of the percentage of hydrothermal fluid added. Net community production is shown in µmol C L<sup>-1</sup> and was determined according to the <sup>13</sup>C-labeling method described by de Kluijver et al. (2010). (c) Cumulated dinitrogen fixation (nmol N L<sup>-1</sup>).

#### 2.4.4. Dissolved organic compounds

**Thiols.** Two types of thiol compounds were identified during the experiment: TA and GSH compounds. TA concentrations ([TA]) remained stable in the control during both P1 and P2 (~92.8 nmol L<sup>-1</sup>; **Figure IV-S4a**). In contrast, [TA] increased at the start of P1 in all fluid-enriched treatments, reaching a maximum concentration 2.5- to 9.2-fold higher than in the control ( $p < 0.04$ ; **Table IV-3**). However, no correlation between the percentage of fluid enrichment and [TA] increase was observed ( $R^2 = 0.41$ ,  $p = 0.31$ ). [TA] then decreased rapidly until the end of P2, reaching near-control levels. GSH concentrations ([GSH]) were null in all minicosms at the start of P1 (**Figure IV-S4b**). They started to increase at P2, except for the +1.8% and the +9.1% fluid treatments, reaching concentrations 1.1 to 1.9-fold higher than in the control (**Table IV-3**).

**Table IV-3.** Factor of maximum relative changes in the concentrations of thiol compounds and fluorescent dissolved organic matter (FDOM) fluorophores in hydrothermal fluid-enriched treatments relative to control.

Treatment	Thiols		FDOM fluorophores		
	TA-like	GSH-like	Tryptophan-like	Tyrosine-like	Humic-like
1.8%	3.7 (day 0.5)	0.68 (day 9)	1.3 (day 9)	1.3 (day 9)	1.1 (day 9)
3.6%	3.8 (day 0.5)	1.7 (day 4)	0.8 (day 2)	1.2 (day 6)	1.2 (day 9)
5.5%	2.9 (day 0.5)	1.9 (day 4)	1.6 (day 9)	1 (day 6)	1.4 (day 9)
7.3%	2.5 (day 0.5)	1.2 (day 4)	2.3 (day 9)	1.2 (day 9)	1.4 (day 9)
9.1%	2.5 (day 0.5)	1 (day 9)	1.7 (day 9)	1.2 (day 4)	1 (day 9)
10.9%	2.6 (day 0.5)	1.3 (day 9)	3.3 (day 9)	1.2 (day 4)	1.2 (day 9)
14.5%	9.2 (day 0.5)	1.1 (day 9)	1.5 (day 6)	0.9 (day 9)	1.2 (day 9)

*Note.* The sampling time at which these maximum relative changes were observed is indicated in parentheses. TA refers to thioacetamide-like thiol compounds while GSH refers to glutathione-like thiol compounds. FDOM is composed of two protein-like (tryptophan- and tyrosine-like) and one humic-like fluorophores. Concentrations of the three fluorophores refer to their fluorescence intensities in QSU.

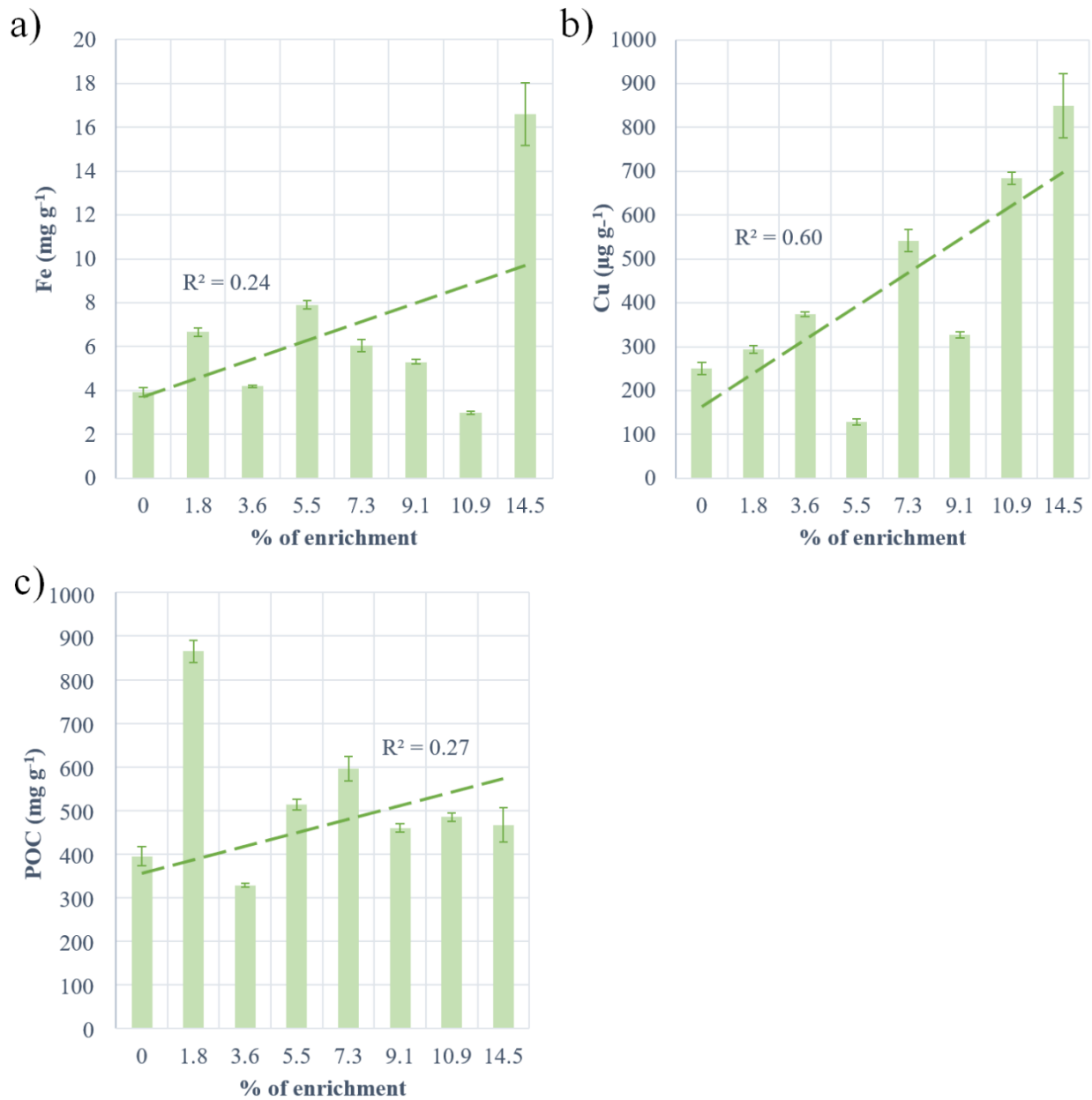
*Fluorescent organic dissolved matter.* Three FDOM fluorophores were identified by the PARAFAC model: two protein-like fluorophores, i.e., tryptophan-like (TP; peaks T) and tyrosine-like (TY; peaks B), and one humic-like fluorophore (HS; peaks 1+C). These are the most prevalent FDOM fluorophores in the aquatic environment (Aiken, 2014; Coble, 2007). Below, fluorophore concentrations refer to their fluorescence intensities in QSU.

TP concentrations ([TP]) increased in all fluid-enriched treatments during P1 (**Figure IV-S5a**), whereas [TP] remained stable in the control ( $p < 0.01$ ). Only the +3.6% fluid treatment reached its maximum concentration during P1 which was lower than in the control (**Table IV-3**). [TP] slightly increased throughout P2 (**Figure IV-S5a**), mainly in the fluid-enriched treatments, reaching maximum concentrations 1.3 to 3.3-fold higher than in the control (**Table IV-3**). A drastic increase of TY concentrations ([TY]) was observed in all minicosms during P1. Only [TY] in the control decreased after 24 h (**Figure IV-S5b**). HS concentrations ([HS]) increased during the first 24 h in all minicosms before stabilizing until the end of P1 (**Figure IV-S5c**,  $p > 0.05$ ). [TY] and [HS] followed the same dynamics as [TP] during P2 ( $p < 0.03$ ), reaching maximum concentrations 1.1 to 1.4 higher in the most enriched minicosms as compared to the control.

#### 2.4.5. Trace metal and POC concentrations in exported material collected in particle traps throughout the experiment

The exported material from the control, +3.6% and +10.9% fluid treatments showed similar Fe concentrations ([Fe];  $\sim 3.67 \text{ mg g}^{-1}$ ; **Figure IV-5a**). [Fe] from other fluid-enriched treatments doubled relative to the control. The highest [Fe] (x4 relative to the control) was observed in the most fluid-enriched treatment. Nevertheless, no significant correlation was found between the exported [Fe] and the percentage of fluid added ( $R^2 = 0.24$ ,  $p = 0.57$ ). High concentration of Cu ([Cu]) were exported in the most fluid-enriched treatments relative to the control (x2.4; **Figure IV-5b**). However, low [Cu] was exported in the +5.5% and +9.1% fluid treatments relative to the large volume of fluid added. Nevertheless, a positive relationship between the [Cu] exported and the percentage of fluid added was observed ( $R^2 = 0.6$ ,  $p = 0.03$ ). POC concentrations ([POC]) exported in the fluid-enriched treatments were higher than the control (x1.4), except for the +3.6% fluid treatment that exported lower [POC] (**Figure IV-5c**). The highest [POC] (x2 relative to the control) were exported in the least fluid-enriched treatment. No correlation between the [POC] and the percentage of fluid added was found ( $R^2 = 0.27$ ,  $p = 0.52$ ).





**Figure IV-5. Concentration of metals and carbon per g of collected matter in traps** at the end of the experiment for (a) iron (mg g<sup>-1</sup>), (b) copper (μg g<sup>-1</sup>) and (c) particulate organic carbon (mg g<sup>-1</sup>) as a function of treatment (+0 to +14.5% hydrothermal fluid added). The green dotted line represents the regression line and its coefficient (R<sup>2</sup>).

## 2.5. Discussion

Our primary concern was whether the dynamics observed for the major phytoplankton groups and thiols were a consequence of the biological response to the addition of hydrothermal fluids or a dilution effect following the mixing of the two end-members. Theoretical dilution lines were thus calculated for each treatment and compared to the measured values of the parameters at 12 h (**Figure IV-S6**). For the cyanobacteria biomass, the measured values were always higher ( $\sim 0.08 \mu\text{g L}^{-1}$ ) compared to theoretical values ( $\sim 0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ ), indicating that cyanobacteria developed rapidly after mixing. In comparison, measured values of  $B_{\text{hapto}}$  ( $\sim 0.004 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and  $B_{\text{diato}}$  ( $\sim 0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ ) were lower than theoretical values ( $\sim 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $\sim 0.003 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively) in the fluid-enriched treatments, showing a decline of both after mixing. The opposite was observed in the control (i.e., higher measured than theoretical values). Regarding thiols, while measured and theoretical [TA] of the control matched perfectly, [TA] measured in fluid-enriched treatments were up to 8 times higher than theoretical [TA]. This evidence shows that the dynamics observed during the first 12 h after mixing were rather a biological response to hydrothermal fluid enrichment than a simple dilution effect.

### 2.5.1. Primary effect of fluids

In the control minicosm, a small increase of biomass associated with picocyanobacteria, haptophyceae, diatoms and dinoflagellates was observed during P1. This increase lasted for only two days, probably due to nutrient limitation, especially in nitrate ( $< 0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ , **Figure IV-S7**; [Bonnet et al., in rev.](#)). The biomass associated with those groups then decreased rapidly until the end of the experiment. Nevertheless, this brief development at the start of the experiment resulted in fairly significant cumulated NCP and POC export into the traps. In contrast,  $\text{N}_2$  fixation rates remained stable during this period in the control, and throughout the experiment.

Large differences were observed between the control and fluid-enriched treatments regarding community composition, plankton abundance and biological fluxes. Indeed, at the start of P1, only picocyanobacteria (mainly *Synechococcus*) developed after the mixing and at much higher abundances than in the control. Yet, the fluids provided a small amount of macronutrients

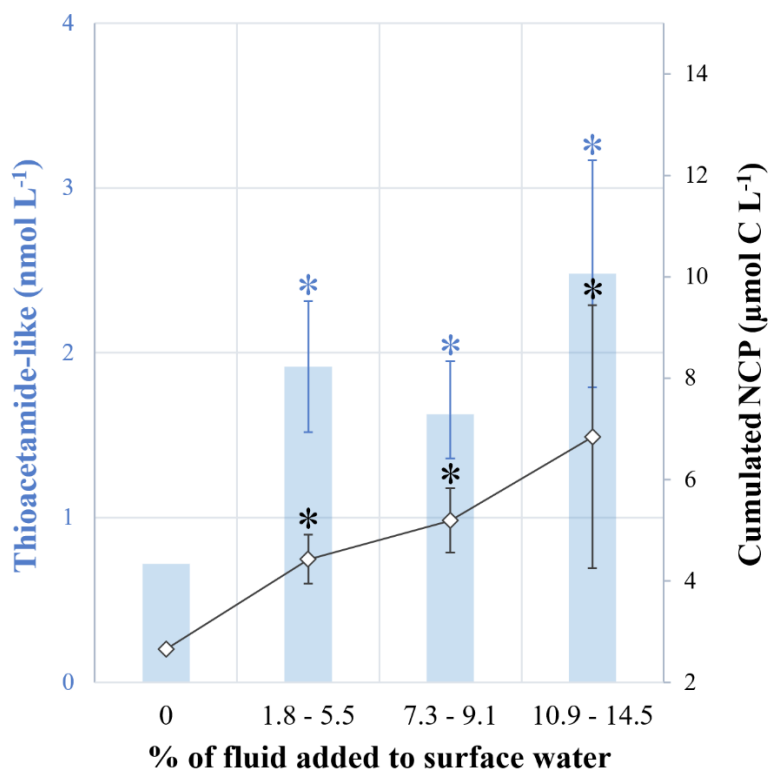
that could have supported the growth of phytoplankton (+0.04-0.28 and +0.003-0.023  $\mu\text{mol L}^{-1}$  of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  added by fluids, respectively, relative to the control; [Bonnet et al., in rev.](#)). Furthermore, active diazotrophs also likely provided new N sources to the system. Compared to the control, the large non-cyanobacterial species did not develop during P1 and dinoflagellate mortality (i.e., decreased abundance) was even observed. One possible hypothesis is that the observed patterns were the result of an initial toxicity of some elements supplied by the fluids. Such an effect would have decreased after 4 days of experiment, as species whose growth was stagnant finally started to grow. This implies that the studied waters had likely been detoxified, consistent with the dynamics of thiols at P1, as these compounds have been reported to selectively complex certain toxic trace metals ([Ahner & Morel, 1995](#); [Grill et al., 1989](#); [Zenk, 1996](#)). This mechanism will be explored in the following section.

### 2.5.2. Detoxification of the environment and candidate toxic elements

Environmental detoxification may occur through the excretion of metal-binding ligands by communities. Two types of organic ligands capable of detoxifying the environment were measured during the experiment: FDOM, protein- and humic-like fluorophores, and thiols, a pool of non-fluorescent matter ([Chen et al., 2013](#)). In this section, an in-depth exploration of thiol implication in environmental detoxification will be conducted. FDOM fluorophores will be discussed in accordance with their role as strong Cu ligands ([Wong et al., 2019](#)).

Thiol production by phytoplankton is triggered by the presence of various trace metals such as Cd, Cu, Hg, Pb and Zn ([Ahner & Morel, 1995](#); [Grill et al., 1989](#); [Zenk, 1996](#)). These metals, essential (Cu, Zn) or not (Cd, Hg, Pb), can cause numerous deleterious effects on communities at various concentrations (e.g., [Echeveste et al., 2012](#); [Le Faucheur et al., 2014](#); [Sunda and Huntsman, 1998](#)). During our experiment, communities immediately responded to fluid addition through striking thiol production (i.e., up to +823% [TA] relative to control produced during the 12 h after the mixing). Two types of thiol compounds were detected: TA and GSH. TA is actively exuded by phytoplankton ([Leal et al., 1999](#)) and precipitates trace metals, rendering them non-bioavailable to communities ([Gharabaghi et al., 2012](#)). GSH is the most common thiol ligand in surface waters ([Le Gall & Van Den Berg, 1998](#); [Leal et al., 1999](#); [Tang et al., 2000](#)) and is a precursor of phytochelatins (PC; [Grill et al., 1989](#)), a polypeptide that forms

complexes with trace metals ultimately transported and degraded in the vacuole and/or chloroplasts (Cobbett, 2000; Worms et al., 2006). Thus, the decrease in [GSH] to near-zero levels reflects a high PC production (Romano et al., 2017). Previous studies reported that GSH levels in the presence of high metal concentrations could reach undetectable levels within a few hours (2-4 h; Coppellotti, 1989; De Vos et al., 1992; Rijstenbil et al., 1994; Satoh et al., 1999; Scheller et al., 1987), in agreement with the levels observed in minicosms 12 h after the mixing (< DL). After the probable environmental detoxification, [GSH] accumulated in minicosms. This result was expected as GSH also plays a homeostasis and environmental sensing role in phytoplankton (May et al., 1998; Noctor et al., 1998). Thus, these two thiol compounds had a key role in mitigating the deleterious effects of toxic trace metals added to the environment by fluids (Figure IV-6). The possible trace metals released by hydrothermal fluids will be explored in this section in accordance with their ability to trigger thiol production (i.e.,  $Cd \geq Cu > Pb > Hg$ ; Ahner and Morel, 1995; Grill et al., 1989).



**Figure IV-6. Summary diagram.** (1) in blue, the ratio of thioacetamide-like compound concentrations measured 12 h after the mixing versus at the end of the experiment (D0.5:D9) and, (2) in black, the ratio of cumulated <sup>13</sup>C-net community production rates measured at the end versus at the start of experiment (D9:D0.5). Treatments were grouped: no addition (0, control), low (+1.8-5.5%), medium (+7.3-9.1%) and high (+10.9-14.5%) fluid addition. Asterisks represent the significance of each group relative to control (*unpaired Student test*,  $p < 0.01$ ).

*Cadmium.* Cd has been reported as the most effective trigger of thiol production in most phytoplankton species (Ahner & Morel, 1995; Dupont & Ahner, 2005; Permana & Akbarsyah, 2021; Romano et al., 2017). Consistently, elevated concentrations of particulate Cd were measured in the fluid end-member relative to the surface end-member (x11.5; Table IV-S2) suggesting that fluid addition supplied high Cd levels. This raises the possibility that Cd played a role in the preliminary toxicity induced by shallow hydrothermal fluid addition.

*Copper.* Cu has been reported to trigger significant phytoplankton production of thiols, both TA and GSH, their presence allowing for rapid and efficient detoxification of the environment (Brown & Gordon, 2001; De Vos et al., 1992; Dupont & Ahner, 2005; Leal et al., 1999). Although total dissolved Cu (DCu) concentrations were similar in fluid and surface end-members ( $\sim 250 \text{ pmol L}^{-1}$ ), DCu toxicity depends solely on the concentration of the free  $\text{Cu}^{2+}$  form (not measured during TONGA), the only toxic form of DCu and also the most bioavailable (Ahner et al., 1994, 1998; Brand et al., 1986; Sunda, 1994). Interestingly, shallow hydrothermal sources have been reported to release high concentrations of labile material, including  $\text{Cu}^{2+}$  (Hawkes et al., 2014; Valsami-Jones et al., 2005), suggesting that a significant portion of the DCu measured in the fluid end-member may be in the ionic form. Thus, the low concentration of DCu present in the fluid could still be extremely toxic to communities, as  $\text{Cu}^{2+}$  concentrations as low as  $2.3 \text{ pmol L}^{-1}$  have been reported to be toxic to some species (Leal et al., 1999; Mann et al., 2002). In contrast, an 82-fold enrichment of particulate Cu (PCu) in the fluid end-member relative to the surface end-member was measured (Table IV-S2). A relationship between the percentage of fluid addition and the concentration of exported PCu (Figure IV-5) was also found. This PCu was probably a mixture between fluid-added hydrothermal particles and Cu-TA compounds (i.e., complexed thiols). However, based on PCu concentrations added by fluid and surface end-members (see Text IV-S5 for further details), it can be stated that not all of the added PCu was recovered in the material exported in fluid-enriched treatments ( $\sim 28\text{-}72\%$  recovered depending on the fluid addition), in contrast to the control (101% PCu recovered). This could be explained by a possible redissolution of hydrothermal particles at the start of the experiment (favored by the low pH; Figure IV-S1; Ain Zainuddin et al., 2019) or by the presence/formation of fine particles that may be slow to settle. This is likely as most hydrothermal particles have been reported to have a small diameter ( $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ ; Walker and Baker, 1988) and Lou et al. (2020) demonstrated that particles smaller than  $20 \text{ }\mu\text{m}$  were involved in the long-distance transport of the plume (and thus

have a lower sedimentation rate). Furthermore, a high FDOM production was observed in the fluid-enriched treatments with significant increases in the concentrations of protein- and humic-like fluorophores during the experiment (**Table IV-3**). Besides thiols compounds, protein- and humic-like fluorophores have been clearly identified as organic ligands that present binding affinities with trace metals, particularly  $\text{Cu}^{2+}$  (Chen et al., 2013; Mounier et al., 2011). A recent study also showed a strong correlation between FDOM production,  $\text{Cu}^{2+}$  concentrations and L<sub>1</sub>-class ligands in marine waters (Wong et al., 2019). All these observations suggest a release of protein-like FDOM by phytoplankton in response to Cu toxicity (Corbett, 2007; Wong et al., 2019). Thus, Cu may play an important role in the toxicity induced by fluid addition at the start of the experiment.

*Lead.* Pb is a known trigger for thiol production by phytoplankton, although less effective (Ahner & Morel, 1995). This element may have had a toxic effect on communities subjected to fluid enrichment at the start of the experiment, as particulate Pb was 91 times enriched in the fluid end-member relative to the surface end-member (**Table IV-S2**).

*Mercury.* Hg has been reported as being one of the less effective triggers of thiol production by phytoplankton in response to toxic environments (Satoh et al., 2002; Wu & Wang, 2012). Despite such a fact, total Hg (THg) concentrations in the fluid end-member were 10 times higher than in the surface end-member (**Table IV-S2**, Desgranges, pers. comm., 2022). THg was present primarily as elemental Hg (i.e., in gaseous form; Desgranges, pers. comm., 2022) that can (1) degas to the atmosphere and/or (2) be oxidized to  $\text{Hg}^{2+}$  reported to be extremely toxic to phytoplankton (Wu & Wang, 2011). Even if it is impossible to conclude which Hg form predominates in fluid-enriched treatments, high concentrations of  $\text{Hg}^{2+}$  could be toxic, or even lethal, to communities.

Other thiol-complexed trace metals, such as Zn or nickel, were not exported in significant amounts in traps relative to the control (**Figure II-S1**). It is therefore unlikely that these elements played a significant role in the biological dynamics observed during P1. Thus, the high production of thiols in response to the hydrothermal fluid addition is coherent and could be triggered by the presence of a cocktail of several toxic elements such as Cu, Hg, Pb and possibly Cd.

### 2.5.3. The most probable producers of thiol ligands

The question of which players produce thiols capable of detoxifying the environment is relevant. In the present experiment, picocyanobacteria could be the potential thiol producers (Croot et al., 2000; Moffett et al., 1990; Moffett & Brand, 1996). In fact, the first organisms to grow were picocyanobacteria such as *Synechococcus* and *Prochlorococcus* to a lesser extent, consistent with the striking increase of thiols that occurred 12 h after the mixing. In line with these observations, *Prochlorococcus* has been reported to be more sensitive to trace metal addition than *Synechococcus* (Mann et al., 2002). However, although *Synechococcus* has previously been reported as one of the most sensitive species to trace metal addition due to its large surface-to-volume ratio (Quigg et al., 2006), this was not observed in this experiment, in the same way as reported in several other studies where *Synechococcus* was the most resistant species to trace metal addition while eukaryotic species were the most sensitive (Joux-Arab et al., 2000; Le Jeune et al., 2006; Levy et al., 2007; Stauber & Davies, 2000). In fact, numerous studies have demonstrated the existence of *Synechococcus* ecotypes adapted to toxic trace metal concentrations, either genetically or physiologically (Huckle et al., 1993; Mann et al., 2002; Palenik et al., 2006; Stuart et al., 2009, 2013). These ecotypes are primarily from environments where trace metal concentrations may be chronically high, such as coastal waters or near hydrothermal vents, and are adapted to a fast-changing environment (Mann et al., 2002; Stuart et al., 2009). They may also be related to their previous exposure to trace metals (Levy et al., 2007). Interestingly, a very low abundance of cyanobacteria was measured in the fluid end-member ( $0.0035 \mu\text{g L}^{-1}$ ). It is therefore possible that the thiol-producing *Synechococcus* adapted ecotypes found in fluid-enriched treatments originated from the environment near the shallow hydrothermal source and allowed for environmental detoxification. Molecular analyses would be necessary to confirm such a hypothesis. For all these reasons, it is very likely that *Synechococcus*, known to produce strong binding ligands, including thiols (Croot et al., 2000; Moffett et al., 1990; Moffett & Brand, 1996b), was the major producer of these ligands that were needed to inhibit toxicity of ionic trace metal, allowing other species to grow. Moreover, Brand et al. (1986) demonstrated that *Synechococcus* growth rates subjected to high concentrations of Cu or Cd were inhibited in the absence of strong chelators.

Based on our experimental data, the largest non-cyanobacterial species (haptophyceae, diatoms and dinoflagellates) were probably not the major thiol producers, especially since eukaryotes have been reported to have more affinity for thiols-Cu complexes, in contrast to prokaryotes (Walsh et al., 2015) and to produce weaker ligands (Croot et al., 2000). Indeed, diatoms and haptophyceae only developed 2 and 4 days after the mixing, respectively, not coinciding with the thiol peaks measured 12 h after mixing. However, it is interesting to note that diatoms – known to be more tolerant to the addition of certain trace metals, such as Cu (Croot et al., 2000) – were the first to develop after environmental detoxification. Dinoflagellate mortality (i.e., decrease in biomass) was observed from the start of the experiment, rendering these species poor candidates for strong ligand production. This result is not surprising as dinoflagellates are known to be very sensitive to Cu, even at low concentrations, and to other trace metals (Anderson & Morel, 1978; Brand et al., 1986; Lage et al., 2001; Taylor, 1987). Encystment strategies have been developed by dinoflagellates to protect themselves from a harmful environment (Anderson and Morel, 1978; Pinto et al., 2003), allowing the persistence of plasma membrane and chlorophyll integrity (Lage et al., 2001). Recovery from trace metal exposure has been observed for numerous dinoflagellates species within 24 to 96 h after exposure (Lage et al., 1994; Okamoto et al., 1999). This excystation process may explain the delayed growth of dinoflagellates (6 days after the mixing) relative to other species.

It should be noted that abiotic factors such as pH and temperature and biotic factors such as uptake pathways and internal detoxification processes can influence trace metal tolerance. When mixing the two end-members, addition of one (or a cocktail of) trace metal(s) and H<sub>2</sub>S-rich, low-pH and oxygen-poor fluid (Tilliette et al., 2022) temporarily altered the surface water chemistry and may have exacerbated the toxic effect of fluid addition. Nevertheless, due to the significant production of thiols by picocyanobacteria, especially by resistant *Synechococcus* ecotypes, the environment was purged of potential toxic elements supplied by hydrothermal fluids. This allowed the larger species to grow and a late positive effect proportional to the fluid addition could be observed at the end of the experiment (see the following section).



#### 2.5.4. Fertilizing effect of fluid addition and comparison with *in-situ* data

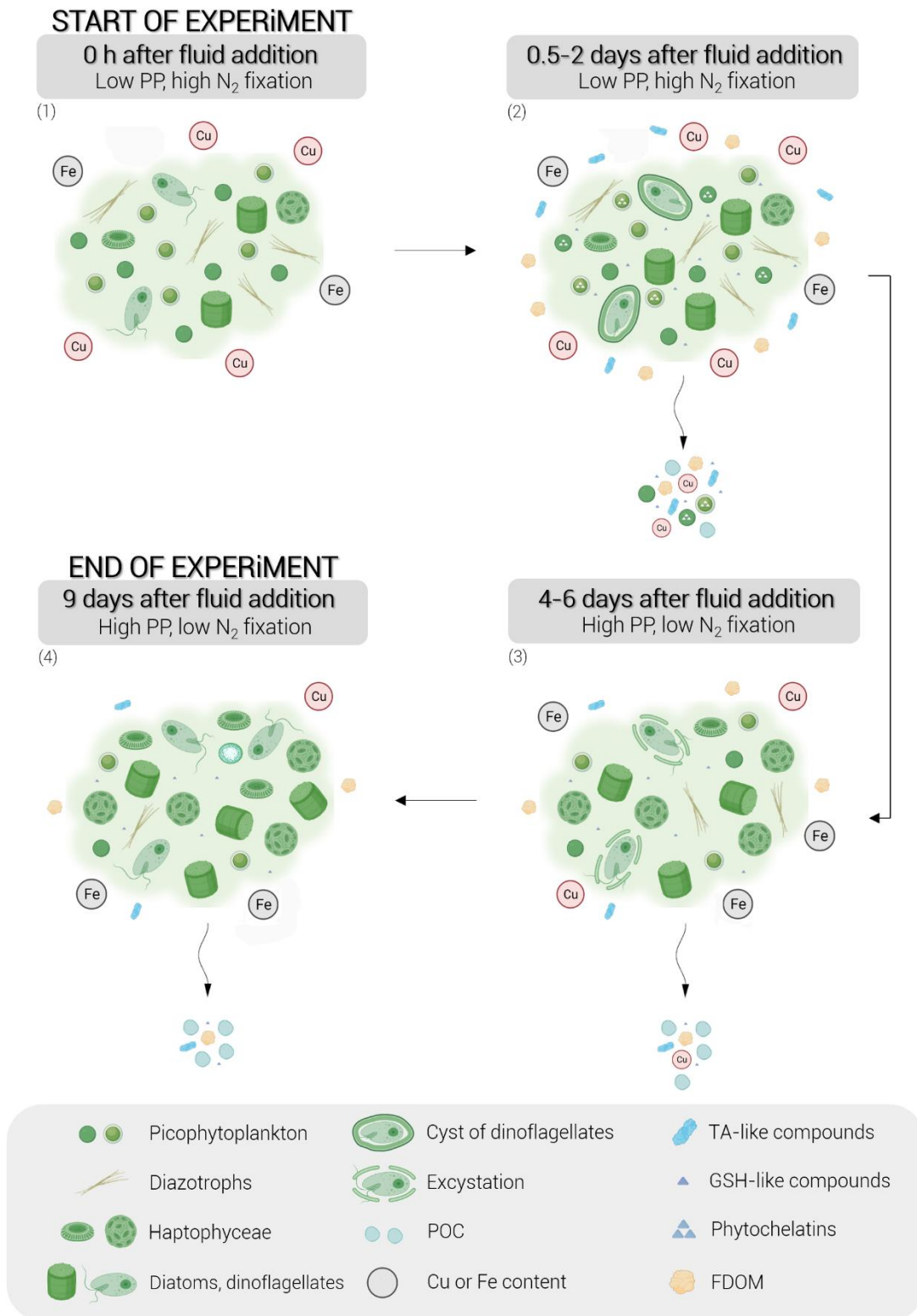
As discussed above, the addition of hydrothermal fluids to surface waters first inhibited biological activity until the fluid chemistry was modified by the production of thiols making the mixed water less harmful or even fertilizing (**Figure IV-6**). Indeed, growth of non-cyanobacterial species was observed 4 days after the mixing, resulting in enhanced cumulated NCP rates (up to x3.3 relative to the control) at the end of the experiment. Moreover, an increasing fertilizing effect depending on the addition of hydrothermal fluid was observed, as the maximum cumulated NCP values were proportional to the percentage of fluid added (**Figure IV-4b**). This positive effect was also observed for N<sub>2</sub> fixation, which was up to 2.5-fold higher in fluid-enriched treatments relative to the control. Consequently, an increase of POC export was measured in the fluid-enriched treatments (x1.4 on average and up to x2.2 relative to the control). Such a positive effect on NCP and N<sub>2</sub> fixation is likely due to the introduction of high concentrations of fertilizing elements, such as Fe, along with rather low concentrations of macronutrients, so the system was likely still nitrate-limited. During the TONGA cruise ([Guieu & Bonnet, 2019](#)), the same stocks and fluxes studied in the minicosms were measured *in-situ* along a 6100-km transect through the Tonga volcanic Arc. Cruise results show that N<sub>2</sub> fixation rates were the highest above hydrothermal sources and primarily supported by large (> 10 μm) species such as *Trichodesmium* ([Bonnet et al., in rev.](#)). In contrast, *in-situ* primary production was high a few kilometers from the source, but lower just above it ([Bonnet, unpublished](#)), likely reflecting the toxic effect of fluids evidenced during our experiment.

Fe is an essential element for phytoplankton growth and metabolism ([Behrenfeld & Milligan, 2013](#)). It is a known fertilizing element for all phytoplankton species, having a direct influence on photosynthesis ([Sunda & Huntsman, 1995](#)) and thus an important role in carbon export and sequestration in the ocean interior ([Martin, 1990](#); [Pollard et al., 2007](#)). Fe is also often a limiting element for diazotrophs, as in addition to photosynthesis, the N<sub>2</sub> fixation process also requires high Fe amounts ([Raven, 1988](#)). During the experiment, hydrothermal fluids supplied high Fe concentrations, both in particulate and dissolved forms (**Figure IV-4**). Indeed, a 772- and 16-fold enrichment of particulate (**Table IV-S2**) and dissolved Fe, respectively, could be observed in the fluid end-member relative to the surface end-member. These high DFe concentrations introduced by the fluid end-member ([DFe] = 15.8 nmol L<sup>-1</sup>) were likely

responsible for the high N<sub>2</sub> fixation and NCP rates measured in the fluid-enriched treatments. This was confirmed (see **Text IV-S6**) by the higher Fe uptake rates of picocyanobacteria (mainly *Synechococcus* and bacteria), that consumed up to 16% of the total minicosm DFe stock over the course of the experiment, relative to non-cyanobacterial species, that consumed up to 8% of the total stock, in agreement with the uptake rates measured by [Lory et al. \(2022\)](#) during the TONGA cruise (~4-11 pmol Fe L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>). Interestingly, consistent with these uptake rates, DFe dynamics observed during the experiment were primarily driven by precipitation. This process can easily be explained by the presence of high H<sub>2</sub>S concentrations in the fluid ([Tilliette et al., 2022](#)) and the gradual increase in pH, which was significantly decreased at the start of the experiment through the low pH fluid addition (pH of 6.5; **Figure IV-S1**). Estimated precipitation rates in fluid-enriched treatments (66 ± 7%) were similar to those estimated *in-situ* above the shallow hydrothermal source (62-86%; [Tilliette et al., 2022](#)). As for Cu, only a small proportion of the particulate Fe was recovered in traps (< 10%), probably due to the small particle size that did not allow them to be exported.

The growth of the large non-cyanobacterial species occurred at days 2-4, when phosphate and nitrate concentrations were nearly depleted ([Bonnet et al., in rev.](#); **Figure IV-S4**). Nitrogen was made available to non-diazotrophic phytoplankton through N<sub>2</sub> fixation and the use of rather abundant DOP (~0.2 μmol L<sup>-1</sup> after 4 days, *data not shown*) as an alternative P-source may have allowed their growth. Indeed, microbial utilization of DOP through alkaline phosphatase activity can be Fe-limited ([Browning et al., 2017](#)) and the alleviation of Fe stress leads to DOP loss (likely as a consequence of enhance uptake) under low phosphate availability at the global scale ([Fernández-Juárez et al., 2019](#); [Liang et al., 2022](#)). Thus, the introduction of high concentrations of DFe by the fluid end-member mitigated the Fe limitation of surface end-member waters. This DFe fertilization by fluids is of great importance as diazotrophs can exploit these high concentrations to build biomass, as long as phosphate concentrations are sufficient or if these organisms also use DOP ([Dyhrman et al., 2006](#); [Dyhrman & Haley, 2006](#)). The fluid addition also allowed an important enrichment in Al (x27.5 of particulate Al relative to control; **Table IV-S2**). Interestingly, Al has been reported to promote Fe uptake ([Mujika et al., 2011](#); [Ruipérez et al., 2012](#); [Shaked et al., 2005](#)), DOP utilization and N<sub>2</sub> fixation ([Liu et al., 2018](#)) and may explain, in addition to DFe availability, the fertilizing effects observed on phytoplankton communities over half of the experiment. Subsequent nitrogen provision by these organisms in this N-poor

environment likely allowed the development of larger non-diazotroph species (i.e., haptophyceae, diatoms and dinoflagellates), which in turn likely also explains the observed significant impact on primary production (Berthelot et al., 2016). Hydrothermal fluid-induced DFe fertilization, which resulted in higher primary production rates and POC export, indicated that such fertilization has a positive impact on the biological carbon pump, in line with *in-situ* results obtained during the TONGA cruise (Bonnet et al., in rev.). It should be noted that the experiment had to be stopped for logistic reasons, during the exponential phase of non-cyanobacterial species. Thus, POC export was likely supported by diazotrophs, as observed *in-situ* (Bonnet et al., 2023), and cyanobacteria, as larger non-diazotroph phytoplankton developed belatedly and were still in exponential phase when the experiment was stopped. This suggests that the effect of fluids on POC export was likely underestimated in our experiment due to the limited incubation time considered.



**Figure IV-7. Conceptual diagram of the stepwise biological responses of natural phytoplankton communities to hydrothermal fluid addition during the nine-day experiment.** The scheme legend is represented in a grey frame. Cu = copper, Fe = iron, TA-like compounds = thioacetamide-like compounds, GSH-like compounds = glutathione-like compounds, FDOM = fluorescent dissolved organic matter, PP = primary production.

## 2.6. Conclusion

This nine-day experiment demonstrates that, although hydrothermal fluids triggered an initial toxic effect on phytoplankton communities, these inputs ultimately stimulated NCP, N<sub>2</sub> fixation and POC export, in line with *in-situ* observations. This fertilizing effect occurred notably through rapid detoxification of the potentially toxic trace metal-rich environment (a cocktail of trace metals such as Cu, Cd, Hg and Pb) by probable resistant *Synechococcus* ecotypes capable of producing organic ligands, such as thiols (TA- and GSH-like compounds) and FDOM (protein-like fluorophores). These ligands significantly reduce the bioavailability of harmful elements to the communities and allow the environment to become suitable for the development of more sensitive communities. Thus, species stressed by high concentrations of trace metals (haptophyceae, diatoms and dinoflagellates) were able to regain important growth rates that were further enhanced by the supply of essential and fertilizing elements, especially Fe, by hydrothermal fluids. The experimental results reproduce well the *in-situ* observations performed during the TONGA expedition in the region impacted by hydrothermal fluids. This confirms the causal link between the supply of hydrothermal fluids into the photic layer, the intense biological productivity and the high rates of diazotrophy. This study raises the implication of shallow hydrothermal systems as a trigger for high biological productivity in oligotrophic ocean areas. Such sources may be widespread in the global ocean and may have a significant impact on the functioning and effectiveness of the biological carbon pump.

Additional analyses of trace metal ionic concentrations in fluids from hydrothermal sources of the Tonga-Kermadec Arc would have helped confirm the level of toxicity of metals triggering the production of thiols. A precise measurement of the dynamics of ionic forms of trace metals and their ligands during the experiment could be of great interest to better understand environmental detoxification. It would also be possible to repeat this experiment but over a longer time period to accurately estimate the effect of fluids on material export. Molecular analyses could also validate the hypothesis of the presence of resistant thiol-producing ecotypes of *Synechococcus* in hydrothermal fluids.

## **2.7. Conflict of Interest**

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

## 2.8. Author Contributions

FG and CG designed the research. CT, EPV, FG and CG carried out the 9-day experiment in minicosms. CT conditioned HPLC samples. DM performed flow cytometry analyses, SB, MB and CL measured the N<sub>2</sub> fixation, CT analyzed the nitrate, NCP, A<sub>T</sub> and DFe samples, NL, MM and CT analyzed the exported material, GP analyzed the thiol compounds, CG and MT analyzed FDOM, EPV analyzed DOP, MEV analyzed pTM and FG analyzed pH<sub>T</sub>. CT analyzed the data with the help of CG and FG. The original draft was written by CT, CG and FG. All authors contributed to the revision of the manuscript.

## 2.9. Funding

This work was performed in the framework of the TONGA project (TONGA cruise GEOTRACES Gppr14, November 2019, <https://doi.org/10.17600/18000884>) managed by the LOV (CG) and the MIO (SB). The project was funded by the TGIR Flotte Océanographique Française, the A-MIDeX of Aix-Marseille University, the LEFE-CYBER and GMMC program and the Agence Nationale de Recherche (ANR-18-CE01-0016). Gemma Portlock was supported by a Natural Environment Research Council Doctoral Training Scholarship [NE/L002469/1].



## 2.10. Acknowledgements

We warmly thank all the scientists, the captain and the crew of the R/v L'ATALANTE for their cooperative work at sea. We especially thank all the individuals involved in the minicosm experiment for their great contribution to its success. We thank Céline Dimier and the SAPIGH platform of the Institut de la Mer de Villefranche (IMEV) for performing the pigment analyzes. We thank Sandra Nunige for the nutrient analyses. We warmly thank Matthieu Bressac, Veronica Arnone and David González-Santana for collecting dissolved and particulate metal end-member samples during the cruise. We thank Hélène Planquette for the analysis of the particulate trace metal end-member samples and for her review of the manuscript.

## 2.11. Data Availability Statement

All the data used in this study will be accessible as soon as they are published on the SEANOE database (<https://www.seanoe.org/data/00770/88169/>).

### 3. Synthèse de l'étude

---

Cette recherche expérimentale a permis de mettre en évidence un effet toxique initial des fluides hydrothermaux sur les communautés planctoniques, lesquelles ne se développent pas malgré les conditions favorables à leur croissance, à la différence du contrôle sans ajout de fluide. Cet effet délétère résulte de l'ajout d'un (ou d'un cocktail d') élément(s) trace(s) tels que le Cd, le Cu, le Pb et/ou le Hg. Grâce à la présence d'écotypes résistants de *Synechococcus* capables de produire des ligands organiques tels que des thiols ou de la FDOM, le milieu a rapidement pu être détoxifié. En effet, ces ligands sont capables de se complexer aux métaux toxiques et de diminuer leur biodisponibilité, rendant ainsi le milieu favorable au développement des espèces les plus sensibles, en particulier les dinoflagellés, les haptophycées et les diatomées. En raison de l'apport additionnel d'éléments essentiels et/ou fertilisants par les fluides hydrothermaux (notamment du DFe comme nous l'avons vu dans le [Chapitre III](#)), cet ensemencement a finalement engendré des taux de production primaire et de fixation de N<sub>2</sub> deux à trois fois plus élevés comparativement au contrôle non enrichi, ainsi qu'un export significatif de POC.

Par ailleurs, cette expérience a reproduit fidèlement les observations *in-situ* effectuées dans cette région influencée par l'hydrothermalisme peu profond (toxicité du fluide, composition et production de la communauté, taux de fixation de N<sub>2</sub>, export), indépendamment du rapport de mélange considéré. La comparaison des concentrations de DFe mesurées au sein des minicosmes à celles déterminées *in-situ* en surface dans le cadre du [Chapitre III](#) (entre 1 et 3,5 nmol L<sup>-1</sup>) suggère que les gradients de mélange les plus réalistes se situent entre 1,8 et 3,6 % (menant à des concentrations de 3,4 et 4,1 nmol L<sup>-1</sup>, respectivement). Notre expérience confirme ainsi le lien de causalité établi entre les fluides hydrothermaux atteignant la couche photique et le point chaud de fixation de N<sub>2</sub> identifié à l'ouest de l'Arc des Tonga (voir [section 1](#) du [Chapitre I](#)).

Notre étude a finalement démontré l'effet fertilisant des fluides hydrothermaux, lesquels sont susceptibles d'influencer l'export de particules biologiques dans la région du Bassin de Lau. Par ailleurs, les pièges à sédiments de nos systèmes expérimentaux suggèrent que les panaches hydrothermaux génèrent des quantités importantes de particules métalliques ([Figure II-S1](#)). Ces dernières peuvent sédimenter à proximité des sources ou plus en aval, impactant éventuellement le Bassin de Lau sur de larges échelles spatiales et temporelles. Dans ce contexte, nous nous intéresserons en détail à l'influence de l'hydrothermalisme peu profond sur la production de

particules biologiques ainsi que sur la signature des particules métalliques exportées dans le chapitre suivant (**Chapitre V**).

## 4. Contributions des auteurs à l'étude

---

Chaque auteur a contribué de façon significative à cette étude. Le protocole de l'expérience d'enrichissement selon une approche par gradient a été conçu par Frédéric Gazeau et Cécile Guieu. Frédéric Gazeau, Cécile Guieu et moi-même avons mené à bien l'expérience de neuf jours en minicosmes, incluant le nettoyage minutieux des réacteurs climatiques, la préparation du container aménagé en salle blanche, le prélèvement et le mélange des eaux prélevées en surface dans la gyre et dans le fluide, la préparation du flaconnage et des prélèvements journaliers ainsi que le nettoyage complet des minicosmes et du container en fin d'expérience. Trois personnes n'étant pas suffisantes pour effectuer les prélèvements journaliers au sein des huit réacteurs climatiques, ces derniers n'auraient pu se faire sans la précieuse participation d'Elvira Pulido-Villena. Le conditionnement et l'analyse de la multitude d'échantillons prélevés au cours de l'expérience ont impliqué toute une équipe dont Gemma Portlock, en charge des analyses de thiols ; Dominique Marie, en charge des analyses par cytométrie en flux ; Sophie Bonnet, Mar Benavides et Caroline Lory, en charge des mesures de fixation de N<sub>2</sub> ; Catherine Guigue et Marc Tedetti, en charge de l'analyse de la FDOM ; Elvira Pulido-Villena, en charge de l'analyse du DOP ; Thierry Blasco en charge des mesures de POC et de 13C-POC ; Maria-Elena Vorrath, en charge des analyses de métaux traces particulières ; Céline Dimier en charge des mesure de HPLC et enfin Frédéric Gazeau, en charge des analyses de pH<sub>T</sub>. Pour ma part, j'ai été en charge du conditionnement des échantillons de HPLC ainsi que de l'analyse des échantillons destinés aux mesures de concentrations en nitrates et en DFe (avec l'assistance de Maryline Montanes), de l'alcalinité totale, de la production nette de la communauté et de l'analyse du matériel exporté (avec l'aide de Nathalie Leblond (Cellule Pièges ; INSU) pour les échantillons de pièges à sédiments). L'ensemble du jeu de données recueilli a été traité et analysé par mes soins, non sans l'aide précieuse de Frédéric Gazeau et Cécile Guieu. La version originale a été rédigée par mes soins et attentivement révisée par Cécile Guieu et Frédéric Gazeau. L'ensemble des auteurs ont contribué à la révision du manuscrit.





# Chapitre V. Variabilité spatio-temporelle de la signature hydrothermale des particules exportées dans le Bassin de Lau

Lave volcanique, Fagradalsfjall (Jan Erik Waider)



*“Les idées neuves naissent d'une immersion profonde dans la connaissance présente.”*

**Carlo Rovelli**





# 1. Présentation de l'étude

---

L'origine des fortes concentrations en DFe mesurées dans l'Océan Pacifique Sud-Ouest a été révélée dans le **Chapitre III** de ce travail de thèse : des sources hydrothermales peu profondes localisées le long de l'Arc des Tonga fertiliseraient la couche photique de l'ensemble du Bassin de Lau avec du DFe, formant alors une vaste zone de productivité de plus de 360 000 km<sup>2</sup> (Bonnet et al., en rév.). Bien que les effets des apports hydrothermaux sur la biologie commencent à être élucidés sur de courtes échelles temporelles grâce aux campagnes OUTPACE et TONGA (principalement durant l'été austral) et aux travaux réalisés dans le **Chapitre IV**, **l'influence des sources hydrothermales peu profondes sur la signature biogéochimique des particules à de plus grandes échelles spatiales et temporelles reste peu caractérisée.**

Dans cette étude, la composition (lithogénique, matière organique, carbonate et opale) des particules exportées et sédimentées a été déterminée à différentes échelles spatiales (de 15 à 200 km de l'Arc des Tonga) et temporelles (de l'échelle saisonnière à des échelles de temps géologiques). L'objectif était de caractériser l'influence de l'hydrothermalisme peu profond sur les particules exportées et sédimentées à la fois en termes de concentrations en métaux traces et d'impact sur la biologie. Pour ce faire, des lignes de mouillage dérivantes équipées de deux pièges à sédiments (200 et 1000 m) ont été déployées pendant la campagne sur deux sites à proximité de l'Arc des Tonga (LD 5 et 10). Une ligne de mouillage fixe munie de pièges à sédiments aux mêmes profondeurs a également été déployée pendant une année à proximité de la dorsale de Lau (SD 12 ; **Figure I-1**) dans le but d'intégrer, à l'échelle annuelle, l'activité des sources sur une plus large échelle spatiale. En complément, les sédiments du fond océanique ont été carottés aux sites de déploiement des pièges, ainsi qu'à une station isolée dans la gyre Pacifique Sud (SD 8), afin de caractériser l'impact de l'hydrothermalisme sur de larges échelles temporelles (de plusieurs centaines d'années). La caractérisation des particules d'origine biologique (carbonate, opale, matière organique) a permis de déterminer l'impact des sources hydrothermales sur la productivité du Bassin de Lau tandis que le traçage du contenu en métaux a permis de définir l'origine du matériel lithogénique à l'échelle de la région. Cette étude a ainsi permis de conclure quant à l'impact de l'hydrothermalisme sur de larges échelles spatiales (jusqu'à 200 km de l'Arc des Tonga et sur toute la colonne d'eau) et temporelles (de l'échelle saisonnière jusqu'à des échelles de temps centenaires dans les sédiments).

## 2. *Temporal and spatial variability in the hydrothermal signature of sinking particles and sediments in the Western Tropical South Pacific Ocean*

---

L'article ci-après est en cours de révision à la revue *Journal of Geophysical Research : Oceans* (DOI de la prépublication : [10.22541/essoar.167898492.26733124/v1](https://doi.org/10.22541/essoar.167898492.26733124/v1)).

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH

**Oceans**

AN AGU JOURNAL

*Temporal and spatial variability in the hydrothermal signature of sinking particles and sediments in the Western Tropical South Pacific Ocean*

Chloé Tilliette<sup>1</sup>, Frédéric Gazeau<sup>1</sup>, Valérie Chavagnac<sup>2</sup>, Nathalie Leblond<sup>1</sup>, Maryline Montanes<sup>1</sup>, Karine Leblanc<sup>3</sup>, Sabine Schmidt<sup>4</sup>, Bruno Charrière<sup>5</sup>, Nagib Bhairy<sup>3</sup>, Cécile Guieu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, LOV, 06230, Villefranche-sur-Mer, France

<sup>2</sup>Géosciences Environnement Toulouse, GET, CNRS, UPS, Université de Toulouse, IRD, Toulouse, France

<sup>3</sup>Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO, Marseille, France

<sup>4</sup>Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, EPOC, UMR 5805, F-33600 Pessac, France

<sup>5</sup>Centre de Formation et de Recherche sur l'Environnement Méditerranéen (CEFREM, UMR CNRS 5110), Bât. U, Université de Perpignan, Via Domitia (UPVD), Perpignan, France

**Keywords:** hydrothermal sources, biological production, composition of sinking and sedimented material, metals, Tonga volcanic Arc, Western Tropical South Pacific Ocean

**Key Points:**

- Lithogenic material of hydrothermal origin drives the biological production of the Lau Basin.
- Hydrothermal sources impact the biogeochemical signature of particles on large spatio-temporal scales.
- The Late'iki volcanic eruption had an impact on the deep layer of the entire Lau Basin.

## 2.1. Abstract

Iron (Fe) is an essential micronutrient for phytoplankton, particularly diazotrophs, which are abundant in the Western Tropical South Pacific Ocean (WTSP). Their success depends on the numerous trace metals, particularly iron, released from shallow hydrothermal vents along the Tonga Arc. This study aimed to explore the impact of hydrothermal fluids on particulate trace metal concentrations and biological activity. To identify the composition of sinking particles across a wide area of the WTSP, we deployed sediment traps at various depths, both close and further west of the Tonga Arc. Seafloor sediments were cored at these deployment sites, including at a remote location in the South Pacific Gyre. The sinking particles were composed of a large amount of biological material, indicative of the high productivity of the Lau Basin. A significant portion of this material was lithogenic of hydrothermal origin, as revealed through Al-Fe-Mn tracing. The sinking material showed similar patterns between lithogenic and biogenic fractions, indicating that hydrothermal input within the photic layer triggered surface production. A hydrothermal fingerprint was suggested in the sediments due to the high sedimentation rates and the presence of large, heterogeneous, trace metal-rich particles. The presence of nearby active deep hydrothermal sources was suspected near the Lau Ridge due to the large particle size and the significant enrichment of Fe and Mn. Overall, this study revealed that deep and shallow hydrothermal sources along with submarine volcanism have a significant influence on the biogeochemical signature of particles in the Lau Basin at large spatial and temporal scales.

## 2.2. Plain Language Summary

Iron is an essential micronutrient for phytoplankton growth, especially diazotrophs. In a certain area of the Pacific Ocean, they can obtain the iron they need from material released by hydrothermal vents along the Tonga Arc. The aim of this study was to understand how hydrothermal sources affect the amount of iron and other materials released into the water column and their influence on phytoplankton. We collected sinking particles and seafloor sediments and examined their chemical composition. The sinking material consisted of a large amount of biological material, indicative of the high productivity of the area. A large part of the particles collected were minerals from hydrothermal vents. These biological and metallic materials displayed similar export patterns, indicating the role of hydrothermal sources in driving surface ocean productivity. Seafloor sediments were also influenced by hydrothermalism, as suggested by their high metal contents, high sedimentation rates and large, heterogeneous particle size. In addition, an undiscovered hydrothermal source was potentially identified near the Lau Ridge based on these data. Overall, this study revealed the significant impact of hydrothermalism on the biogeochemical signature of the particulates in the Lau Basin at large spatial and temporal scales.

### 2.3. Introduction

The Western Tropical South Pacific (WTSP) Ocean (160 °E to 160 °W) has been identified as a hotspot for dinitrogen (N<sub>2</sub>) fixation by diazotroph organisms (Bonnet et al., 2017). The success of these species relies on the high, non-limiting surface concentrations of iron (Fe) in the region, as Fe is a major component of the nitrogenase enzyme that catalyzes the N<sub>2</sub> fixation process (Raven, 1988). Recently, Tilliette et al. (2022) revealed that these high dissolved Fe (DFe) concentrations originate from shallow hydrothermal sources (< 300 m) hosted along the Tonga-Kermadec Arc that fertilize the photic zone of the entire Lau Basin with DFe, forming a productivity patch as large as 360,000 km<sup>2</sup> (analogous to the Caspian Sea area; Bonnet et al., in rev.).

The Tonga-Kermadec Arc is the most linear, convergent and seismically active subduction zone on Earth (Timm et al., 2013) and consequently exhibits the highest density of submarine volcanoes and associated hydrothermal sources (Massoth et al., 2007; Pelletier et al., 1998; Stoffers et al., 2006). Such systems release extensive plumes enriched in numerous chemical species relative to the overlying water column (Dick et al., 2013; González-Vega et al., 2020; Lilley et al., 2013) including gases (e.g., H<sub>2</sub>S – hydrogen sulfide, CO<sub>2</sub> – carbon dioxide, CH<sub>4</sub> – methane), macronutrients and dissolved and particulate trace metals (e.g., Fe, Mn – manganese, Cu – copper, Zn – zinc, Pb – lead, Ni – nickel). In the Lau Basin, most of these plumes originate from sources located at depth (> 1000 m; Beaulieu and Szafranski, 2020; Lupton et al., 2004; Massoth et al., 2007), but shallower active sources (< 500 m) have also been identified (Beaulieu & Szafranski, 2020; Guieu et al., 2018; Massoth et al., 2007). Two shallow hydrothermal sites were investigated as part of the TONGA cruise (Guieu & Bonnet, 2019), revealing an 80-fold enrichment of DFe concentrations (< 0.45 μm) above the source relative to unimpacted waters of the WTSP (Tilliette et al., 2022). Despite their decrease towards the surface, elevated concentrations (0.6-10 nmol L<sup>-1</sup>) persisted in the photic layer (0-150 m) allowing to sustain high rates of primary production. Although the effects of such hydrothermal fertilization on biological activity are beginning to be elucidated on short temporal scales (Tilliette et al., in rev.), its effects on the biogeochemical signature of the exported and sedimented particles on larger temporal and spatial scales remain unclear.

Sediment traps are classically used to explore biogeochemical cycles in the ocean and since pioneering studies (e.g., [Deuser, 1987](#); [Deuser and Ross, 1980](#); [Honjo et al., 1992](#)), these devices have shown their potential to highlight the variability of the composition and fluxes of biological material in relation to surface productivity, depth or season. On their descent, in particular in the mesopelagic zone (200-1000 m), biological particles are subjected to intense bacterial remineralization and grazing by zooplankton ([Boyd & Trull, 2007](#); [Ducklow et al., 2001](#); [Volk & Hoffert, 2013](#)). Only a minor proportion of this material will eventually reach the deep-sea (> 1000 m) and an even smaller proportion will be buried in seafloor sediments ([Berger et al., 1989](#); [Hüneke and Henrich, 2011](#)).

In this study, we determined the composition (i.e., lithogenic, organic matter, calcium carbonate – CaCO<sub>3</sub> and opal) of sinking and sedimented particles at different spatial and temporal scales over a large area of the WTSP, including two sites located along the Tonga Arc. The aim was to better understand how hydrothermal activity influences this region, both in terms of hydrothermally-derived trace metal concentrations and their influence on biological activity, and how volcanic activity impacts the footprint of metal particles.



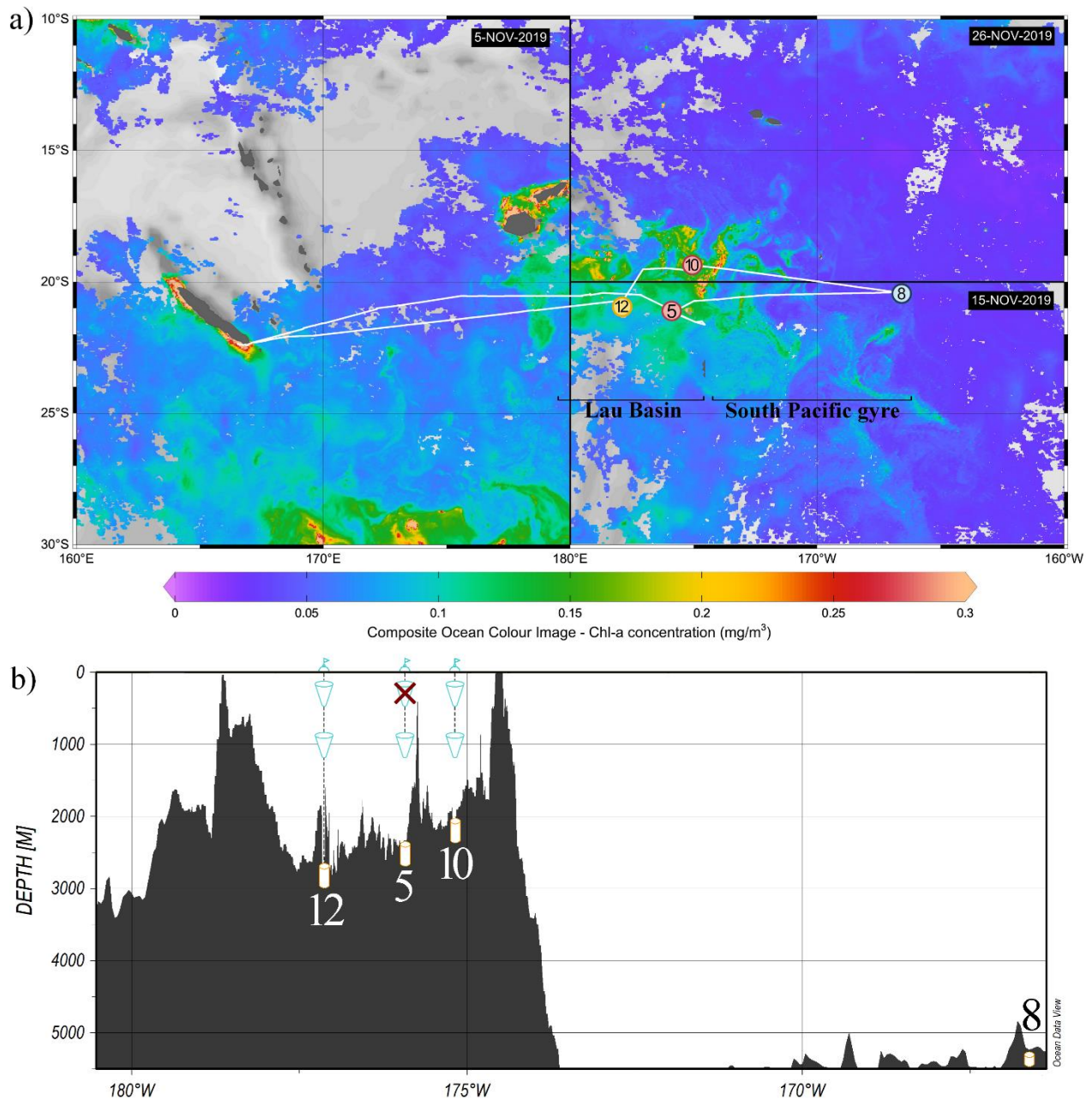


Figure V-1. (a) Cruise transect superimposed on surface chlorophyll-*a* concentrations ( $\text{mg m}^{-3}$ ). Different oceanic regions were occupied during the cruise: the South Pacific gyre (station 8; sediment coring only) and the Lau Basin (stations 5 and 10), where a drifting mooring line was deployed for 5 and 4 days, respectively, as well as station 12 where a fixed mooring line was deployed for one year. Sediments were cored at each of these stations. Chlorophyll-*a* concentrations were derived from satellite images acquired during the respective period of occupancy: 5 November 2019 for the western part of the transect, 15 November for the southeastern part, and 29 November for the northeastern part. (b) Bathymetry along the cruise transect and instrumentation deployed at each station: sediment traps (cones) and sediment coring (cylinders).

## 2.4. Material and methods

This study was conducted as part of the TONGA cruise (GEOTRACES GPr14; [Guieu and Bonnet, 2019](#)) onboard the R/V L'ATALANTE from October 31 to December 5, 2019, along a 6100 km-long transect crossing the Lau Basin (**Figure V-1**). Two shallow hydrothermal sources were identified at depths of 200 and 300 m, respectively ([Tilliette et al., 2022](#)). Mooring lines were deployed west of these sources (~15 km; stations 5 and 10) along the main current direction once the seafloor reached ~2000 m.

### 2.4.1. Fieldwork

At stations 5 and 10, drifting conical sediment traps with a collection area of 1 m<sup>2</sup> (PPS-5, Technicap, France) were deployed at 200 and 1000 m on a surface-tethered drifter. Settling particles were collected at 24-h intervals for 5 days at station 5 (21°9.14' S, 175°44.42' W; November 10-14, 2019), and at 23-h intervals for 4 days at station 10 (19°24.54' S, 175°7.34' W; November 24-27, 2019). Unfortunately, due to a malfunction of the PPS-5 plate motor, no samples were collected at 200 m at station 5. At station 12 (20°42.41' S, 177°52.13' W), two PPS-5 were deployed at 200 and 1000 m on a fixed mooring line for one year (November 2019 to October 2020, sampling interval: 14 days). The fixed mooring line was equipped with two inclinometers (NKE S2IP) and two current meters (Nortek Aquadopp) placed at 222 and 1030 m. The angles and velocities at both depths are shown in **Figure V-S1**. Each collection cup was filled with a 5% buffered formaldehyde solution prepared with filtered *in-situ* seawater to prevent microbial degradation and swimmer grazing. After trap recovery, the cups were stored in the dark at 4 °C.

Sediment cores were collected using a MC-8/100 multi-corer (Oktopus GmbH, Kiel, Germany) at the mooring positions and at the deep-sea reference site (station 8; 20°23.33' S, 166°25.4' W; **Figure V-1**). The seafloor depth for each core is specified in **Table V-1**. Immediately after collection, the first 16 cm of collected cores were sliced into 1 to 5 cm slices, depending on the stations (see **Figure V-3**) and frozen at -20 °C.

Table V-1. Composition (wt.% – percentage by weight) and sedimentation rate of seafloor sediments at each station.

Station	Depth	CaCO <sub>3</sub>	Opal	Organic matter	Lithogenic	Sedimentation rates
-	<i>m</i>			<i>wt. %</i>		<i>cm kyr<sup>-1</sup></i>
Station 5	2140	2 ± 1	9 ± 1	0.1 ± 0.03	90 ± 1	58 ± 10
Station 10	1930	4 ± 1	7 ± 1	0.1 ± 0.03	88 ± 3	47 ± 7
Station 12	1940	64 ± 1	13 ± 1	0.4 ± 0.1	23 ± 3	61 ± 6
Station 8	5326	0.3 ± 0.1	11 ± 0.1	0.6 ± 0.2	88 ± 2	58*

*Note.* Due to Ra enrichment of probable hydrothermal origin at station 8, the estimated sedimentation rate has been given as an indication only (see section 2.4.4).

## 2.4.2. Laboratory work

### 2.4.2.1. *Elemental composition of sinking particles and seafloor sediments*

Sediment trap samples were processed by the “Cellule Pièges” (INSU-CNRS: <https://www.imev-mer.fr/web/?p=526>). For each sediment trap cup, swimmers were carefully removed with Teflon tweezers under a stereomicroscope (Leica Wild MZ8). Any visible material attached to the swimmers was removed whenever possible, to avoid biasing particle flux. Samples were then rinsed three times with 50 mL of MilliQ water to remove salts and lyophilized for seven days. The total weight (wt) of each sample was measured on a Sartorius precision balance ( $\pm 0.01$  mg).

Seafloor sediment samples were thawed at room temperature and lyophilized for seven days.

Both seafloor sediments and sediment trap samples were then split in different pre-weighted aliquots (~10-20 mg) for various analyses. Total carbon was measured with a CHN elemental analyzer (2400 Series II CHNS/O, Perkin Elmer®; precision  $\pm 0.3\%$ ). Particulate organic carbon (POC) was determined similarly, after particulate inorganic carbon (PIC) removal by acidification with 2 N hydrochloric acid. Biogenic (BSi) and lithogenic (LSi) silica measurements were performed after sodium hydroxide (NaOH) and hydrofluoric acid (HF) digestion following the exact protocol described by Mosseri et al. (2005) and adapted from Brzezinski and Nelson (1995). For each aliquot, BSi was initially dissolved by NaOH digestion at 95 °C for 5 h. LSi was then extracted from the same aliquot by HF digestion at room temperature for 48 h. For both digests, the dissolved silicic acid (DSi) concentrations of the resulting solutions

were analyzed according to Nelson et al. (1989) with a UV-Vis spectrophotometer (Analytikjena® Spector 250 plus). DSi concentrations were also measured in the supernatant of each trap cup to account for BSi dissolution during trap deployment and were added to the BSi value determined by digestion (Hurd, 1972; Nelson et al., 1995; Nelson & Brzezinski, 1997). Several aliquots of certified reference material (GBW: marine sediment, NRCC) were digested and analyzed under the same conditions, allowing validation of Si data. GBW standard analyses averaged  $28.5 \pm 0.5$  wt.% total Si (BSi + LSi ;  $n = 12$ ), which compares well with the community consensus concentrations of  $25.2 \pm 0.6$  wt.%. Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si and Zn concentrations were measured by ICP-OES (Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry; Perkin-Elmer® Optima-8000) after acid digestion of ~20 mg particulate aliquots in Teflon vials by successive addition of (1) 1 mL of 65% nitric acid ( $\text{HNO}_3^-$ ) followed by (2) 500  $\mu\text{L}$  of 65%  $\text{HNO}_3^-$  and 500  $\mu\text{L}$  HF. At each step, aliquots were heated at 150 °C for 5 h. Several reagent blanks and certified reference material (GBW) were digested and analyzed under the same conditions. Blanks were below or close to the detection limits of the instrument and the percentage recovery obtained for the certified materials indicated accurate digestion and quantitative analysis for all elements (**Table V-S1**).

Dry material collected in acrylic traps deployed at 1000 m on the drifting mooring line at Station 10 was filtered onto 0.2  $\mu\text{m}$  polycarbonate filters, rinsed with distilled water and dried at room temperature. Filters were then coated with gold and observed using a Phenom scanning electron microscope at 10 kV.

#### 2.4.2.2. *Grain size distribution of seafloor sediments*

Grain size of sediments was determined at the Centre de Formation et de Recherche sur les Environnements Méditerranéens (CEFREM; France) laboratory using a MALVERN MASTERSIZE 3000 laser granulometer (precision  $\pm 3\%$ ). Prior to measurement, dry sediments were homogenized, diluted in distilled water in order to achieve the concentration required by the software (i.e., 5-20% obscuration) and ultrasonicated for 5 minutes. Since the number distribution may underestimate the larger particles, a particle size distribution based on a spherical equivalent

volume model was used. The size of a particle was then represented by the diameter of an equivalent sphere of equal volume.

#### 2.4.2.3. *Sedimentation rates of seafloor sediments*

Sedimentation rates were determined using  $^{210}\text{Pb}$ , a natural decay-product of  $^{226}\text{Ra}$  with a half-life of 22.3 years.  $^{210}\text{Pb}$  deposited at the seabed by sedimentation is referred to as  $^{210}\text{Pb}$  in excess ( $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$ ) relative to that found within sediment. Considering constant flux and accumulation rate (Robbins & Edgington, 1975), sedimentation rates were derived from the decrease of  $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$  activities with depth according to the following formula:

$$[^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}]_z = [^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}]_0 * e^{\left(-z \frac{\lambda}{\text{SAR}}\right)} \quad (1)$$

with  $[^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}]_0$  and  $[^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}]_z$ ; the excess  $^{210}\text{Pb}$  activities at the water-sediment interface and at depth  $z$ , respectively;  $\lambda$ , the nuclide decay constant and SAR, the sediment accumulation rate. The activities of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{226}\text{Ra}$  were determined at the Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC; France) laboratory on dry sediments using a low background, high efficiency well-type gamma spectrometer (CANBERRA; Schmidt et al., 2014).

#### 2.4.3. Composition of the exported particles and sediments

The elemental analyses described above were used to determine the four main fractions of the collected sinking and sedimented material: organic matter (OM), calcium carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ), opal and lithogenic. The OM fraction was calculated from POC concentrations as  $2.199 \times \text{POC}$  (Klaas & Archer, 2002). The  $\text{CaCO}_3$  fraction was estimated from PIC as  $\text{CaCO}_3 = \text{PIC} \times 8.33$  (Verardo et al., 1990). PIC was preferentially used, as the method from Ca tended to overestimate the  $\text{CaCO}_3$  fraction on some samples ( $> 100$  wt.% of total collection weight; **Table V-S2**), likely due to the presence of lithogenic Ca. The opal fraction was determined from BSi concentrations as  $\text{Opal} = \text{BSi} \times 2.4$  (Mortlock & Froelich, 1989). Finally, the lithogenic fraction was determined through the mass balance method (Wefer & Fischer, 1993), by subtracting the sum of the above three fractions from the total collection weight. This method was preferentially chosen in view of

the potential bias of using lithogenic tracers (LSi or Al) in this region, as these two elements can be significantly enriched or depleted through volcanic or hydrothermal activity, as discussed in **section 2.5.4**.

#### 2.4.4. Statistical analysis

To determine if significant differences could be observed in the fractions of material collected at the different stations, a non-parametric Mann-Whitney test was performed. This two-tailed distribution-free test was selected due to the non-normally distributed data, previously determined through a Kolmogorov-Smirnov test. Differences were considered significant at a p-value ( $p$ ) < 0.05.

## 2.5. Results

### 2.5.1. Composition of the exported particles and seafloor sediments

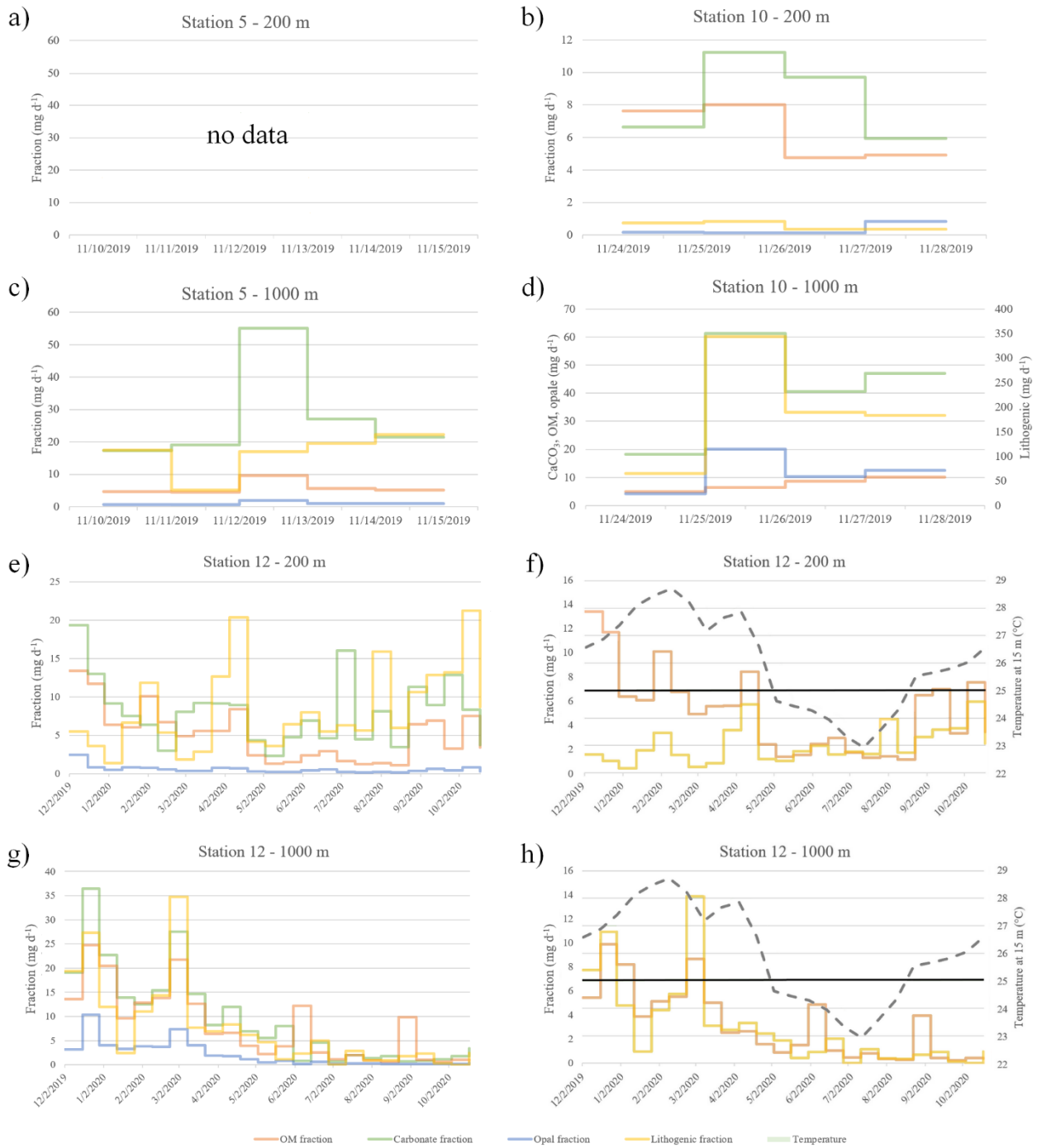
#### 2.5.1.1. *Biogenic particles*

Three fractions of the collected material can be used as proxies for biological production: CaCO<sub>3</sub>, opal and OM.

*Exported particles.* CaCO<sub>3</sub> was the most abundant biogenic component of the exported material (on average over stations and depths: 52-58 wt.%; **Figure V-S2**) if station 10 at 1000 m is excluded (average 17 wt.%). The amount of CaCO<sub>3</sub> collected averaged  $9 \pm 1$  mg d<sup>-1</sup> at all stations and depths, with a significantly higher accumulation at stations 5 and 10 at 1000 m ( $\sim 34 \pm 15$  mg d<sup>-1</sup>;  $p < 0.05$ ; **Figure V-2**). At station 12 (fixed mooring), only two CaCO<sub>3</sub> peaks were observed at 1000 m (in December and February) while they were more frequent at 200 m. Opal fraction was the smallest biogenic component of the sinking material (1-5 wt.%; **Figure V-S2**), regardless of station and collection depth ( $\sim 1.2 \pm 1.6$  mg d<sup>-1</sup>; **Figure V-2**), with a significantly higher quantity collected at 1000 m than at 200 m ( $p < 0.05$ ). Two opal peaks, matching the CaCO<sub>3</sub> peaks in December and February, were observed at 1000 m at the fixed mooring station (station 12). OM fraction was the second most abundant biogenic component at 200 m (31-41 wt.%; **Figure V-S2**), with similar amounts of material collected at all stations ( $\sim 5.3 \pm 2.6$  mg d<sup>-1</sup>,  $p = 0.34$ , **Figure V-2**). Apart from station 12 ( $\sim 3 \pm 2.5$  mg d<sup>-1</sup>;  $p = 0.01$ ), OM collected at 1000 m ( $\sim 6.6 \pm 1.8$  mg d<sup>-1</sup>; 4-22 wt.%) did not significantly differ from those collected at 200 m ( $p > 0.1$ ). Amounts collected at station 12 at 1000 m were significantly lower than at station 10 at the same depth ( $p = 0.01$ ). OM peaks were observed from December to May in both traps of station 12. At 1000 m, those peaks matched those of opal and CaCO<sub>3</sub>.

*Seafloor sediments.* The proportion of CaCO<sub>3</sub> in seafloor sediments was very low (< 5 wt.%) at most stations, except at station 12 ( $64 \pm 1$  wt.%,  $p < 0.05$ , **Table V-S1**). Although present in low proportions ( $10 \pm 2$  wt.%), opal was the most abundant biogenic component in seafloor sediments, with no difference between stations ( $p > 0.05$ ). OM proportion was less than 1 wt.% for all stations and did not differ between stations ( $p > 0.05$ ).





**Figure V-2.** Temporal dynamics of exported material ( $\text{mg d}^{-1}$ ) in drifting (**a-d**) and fixed (**e-h**) sediment traps: organic matter (orange line), calcium carbonate (green line), opal (blue line) and lithogenic fraction (yellow line). Shown on the different panels are: station 5 at 200 and 1000 m (**a, c**), station 10 at 200 and 1000 m (**b, d**) and station 12 at 200 and 1000 m (**e, g**). Note that the lithogenic fraction is represented on a different y-label for station 10 – 1000 m (**c**). Panels (**f**) and (**h**): organic and lithogenic material (left y-label) versus temperature at 15 m (right y-label; grey dotted line) for both traps at station 12. The black line delineates a temperature of 25  $^{\circ}\text{C}$ . Temperature data were extracted from the World Ocean Atlas database (Locarnini et al., 2018): average (2005-2017) at 15 m, near station 12. Cumulative histograms of these fractions are shown in **Figure V-S2**.



### 2.5.1.2. Lithogenic particles

*Exported particles.* The smallest amount of lithogenic material was collected at 200 m at station 10 ( $\sim 0.5 \pm 0.2 \text{ mg d}^{-1}$ ;  $3 \pm 1 \text{ wt.}\%$ ; **Figures V-2 and V-S2**). In contrast, at the same station at 1000 m, the lithogenic material was up to four orders of magnitude higher (maximum of  $344 \text{ mg d}^{-1}$ ;  $75 \pm 3 \text{ wt.}\%$ ). Large amounts were also collected at 1000 m at station 5 ( $\sim 16 \pm 4 \text{ mg d}^{-1}$ ;  $33 \pm 11 \text{ wt.}\%$ ), albeit significantly lower (by a factor of 20,  $p = 0.03$ ). In comparison, at station 12 (fixed mooring), lithogenic amounts were lower throughout the year ( $p < 0.02$ ) and of the same order of magnitude in both traps ( $\sim 2.6 \pm 1.9 \text{ mg d}^{-1}$ ;  $16 \pm 7 \text{ wt.}\%$ ;  $p = 0.2$ ). At 200 m at station 12, the observed lithogenic peaks coincided with most OM peaks. Notably, two lithogenic peaks (up to  $14 \text{ mg d}^{-1}$ ), matching those of all biogenic components ( $\text{CaCO}_3$ , opal, OM), were observed in December and February at 1000 m.

*Seafloor sediments.* The lithogenic fraction was the most abundant fraction in the seafloor sediments at stations 5, 8 and 10 (88-90 wt.%, **Table V-S1**). In contrast, at station 12, the lithogenic fraction was only  $23 \pm 3 \text{ wt.}\%$  ( $p < 0.001$ ), due to the dilution effect by the high  $\text{CaCO}_3$  fraction.

### 2.5.2. Trace metal content and enrichment factors

Particulate metals measured in sinking particles and in seafloor sediments are presented in **Figures V-S3 and V-S4**.

The bulk metal composition was corrected for biogenic calcium carbonate content, following the approach described by [German et al. \(1997\)](#). Indeed, as  $\text{CaCO}_3$  contains very low levels of trace elements, it can dilute the metal contribution of the collected material. Prior to any interpretation, the concentration of an element (E) was corrected on a calcium carbonate-free basis (*cfb*) following:

$$[E]_{cfb} = \frac{[E]}{(100 - \%CaCO_3)} \quad (2)$$

The metal content of sinking and sedimented material was compared to the concentrations of reference pelagic clays sampled in the Pacific Ocean (“pc”; **Table V-2**; [Li and Schoonmaker,](#)

2003; Sayles and Bischoff, 1973) using two distinct methods: enrichments factors (EF) and metal excess (XS).

*EF in exported material.* For the sinking material, EF were calculated by normalizing the concentration ratio of an element ( $E$ )<sub>cfb</sub> to aluminum ( $Al$ )<sub>cfb</sub>, lithogenic tracer) to the same elemental ratio measured in pelagic clays following the formula:

$$E_{EF} = \frac{[E]_{cfb\ sample}/[Al]_{cfb\ sample}}{[E]_{pc}/[Al]_{pc}} \quad (3)$$

Enrichment of Zn ( $Zn_{EF}$ ) was detected in the material collected from all sediment traps compared to reference pelagic clays (x6-39; **Table V-2**), except at 1000 m at station 10. Slightly elevated  $Fe_{EF}$  was estimated at 1000 m at stations 5 and 12 (x1.5-1.8). No  $Mn_{EF}$  was detected in traps, except at 200 m at station 10 (x7). Significant  $Ni_{EF}$  (x3-7) were observed at 1000 m at station 12 and at 200 m at station 10.  $Cu_{EF}$  was measured only in the material collected at station 10 at 200 m and station 12 at 1000 m (x18 and x2, respectively).  $LSi_{EF}$  was estimated at 1000 m at all stations, up to a factor of 14 (station 10).

Table V-2. Elemental enrichment factors ( $E_{EF}$ ) of metals in sinking material relative to aluminum ( $Al$ )<sub>cfb</sub> and average concentrations in reference pelagic clays.

Sample	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	LSi
Station 5 - 1000 m	<b>1.4</b>	<i>0.2</i>	<i>0.6</i>	<b>11</b>	1.1	<b>5.2</b>
Station 10 - 200 m	1.1	<b>5.0</b>	<b>18</b>	<b>37</b>	<b>7.3</b>	<i>0.4</i>
Station 10 - 1000 m	1.0	<i>0.01</i>	<i>0.03</i>	<i>0.7</i>	<i>0.1</i>	<b>14</b>
Station 12 - 200 m	1.1	<i>0.02</i>	<i>0.2</i>	<b>6.1</b>	<i>0.1</i>	<i>0.2</i>
Station 12 - 1000 m	<b>1.7</b>	<i>0.6</i>	<b>2.0</b>	<b>39</b>	<b>2.7</b>	<b>1.6</b>
Reference pelagic clays	5.9 ± 0.6	1.1 ± 0.4	469 ± 181	158 ± 12	196 ± 14	25 ± 1

*Note.* Enrichments relative to Pacific Ocean pelagic clays ( $EF > 1$ ) are shown in bold while depletions relative to the reference ( $EF < 1$ ) are shown in italics. Average concentrations and standard deviations (in wt.% for Fe, Mn and LSi and ppm for Cu, Zn and Ni) within several reference pelagic clays (from Li and Schoonmaker, 2003; Sayles and Bischoff, 1973; Taylor and McLennan, 1985) are shown at the bottom of the table. Note that the range of concentrations measured for each element in these references provides only a rough estimate of metal non-detrital enrichment in the material collected in this study. It may therefore over- or underestimate the magnitude of these enrichments.

*Elemental excess in seafloor sediments.* For seafloor sediments, metal excess relative to reference pelagic clay composition was determined by correcting  $[E]_{cfb}$  for detrital inputs (German et al., 1997) assuming that this reference material was representative of a deep-sea detrital end-member. Detrital concentrations of each element were calculated according to:

$$[E]_{det} = [Al]_{cfb} * \frac{[E]_{pc}}{[Al]_{pc}} \quad (4)$$

It is important to note that this calculation assumes that all sedimentary Al originates from detrital material. However, sedimentary Al concentrations could originate from both hydrothermal and detrital sources (Massoth et al., 1998; Resing & Sansone, 1999; Von Damm, 1990). Consequently, Al normalization may have underestimated the extent of hydrothermal enrichment in our seafloor sediments (Chavagnac et al., 2008). That fraction of non-detrital origin, denoted  $[E]_{XS}$ , was determined by subtracting  $[E]_{det}$  from  $[E]_{cfb}$ .

Several metals were in excess in the sampled sediments relative to the composition of reference pelagic clays of the Pacific (**Figure V-3**). At all depths, sediments showed marked  $Fe_{XS}$ , although significantly lower at station 8 (on average ~3 wt.%  $Fe_{XS}$ ,  $p < 0.05$ ) than at stations located in the Lau Basin (up to ~5 wt.%  $Fe_{XS}$ ). Significant  $Mn_{XS}$  (~2-18 wt.%) and  $Cu_{XS}$  (~100-230 ppm) were detected in all sediments, with the highest excess measured at station 12 ( $p < 0.05$ ). This station also had the unique characteristic of displaying  $Ni_{XS}$  (~100 ppm),  $Zn_{XS}$  (~10 ppm) and  $Pb_{XS}$  (~20 ppm) while no excess was detected at the other stations (excluding small occasional  $Pb_{XS}$  within the station 8 profile; up to 10 ppm). High  $LSi_{XS}$  were measured at stations 5 (~5 wt.%) and 10 (up to ~7 wt.%).

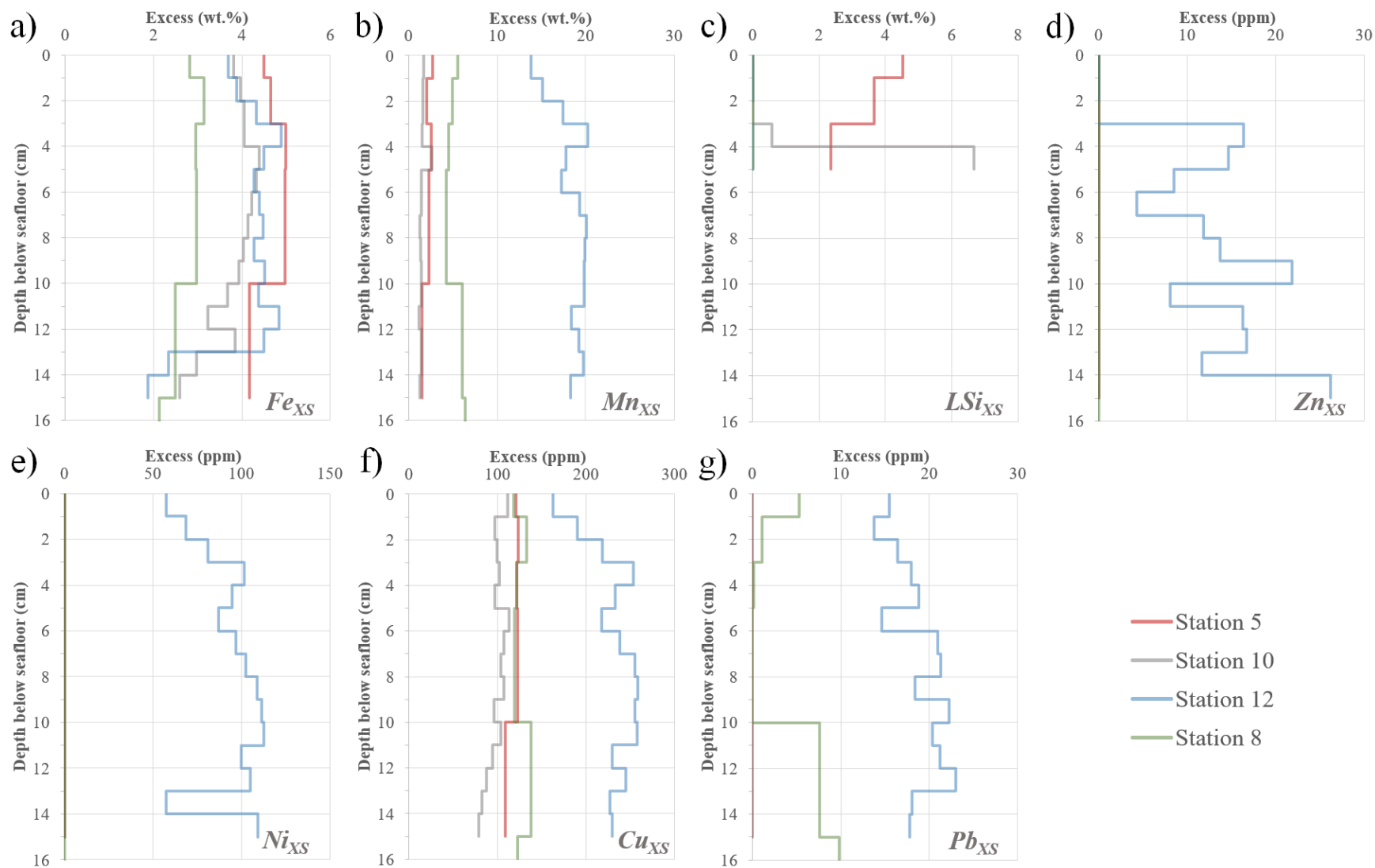
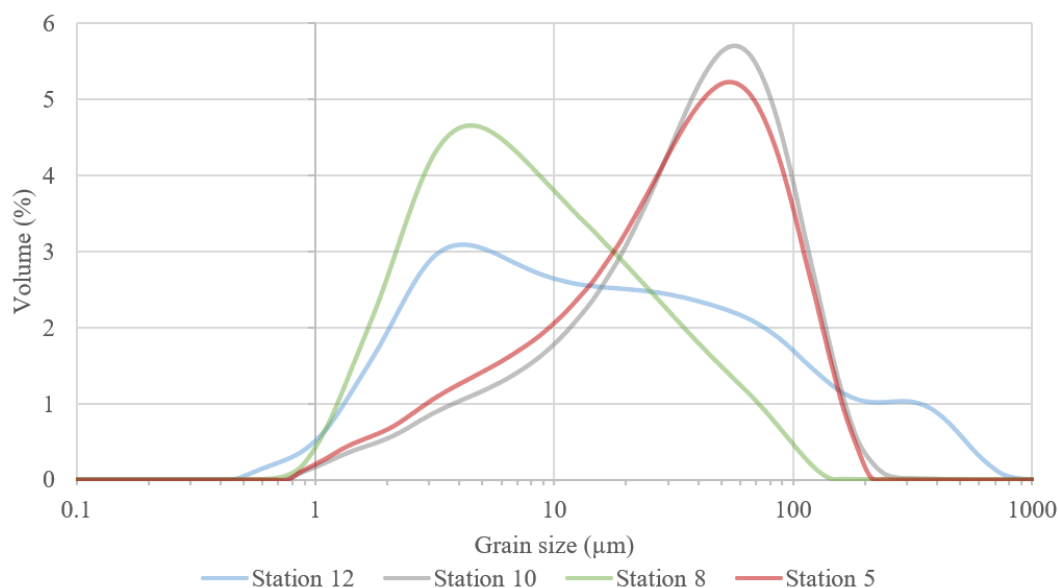


Figure V-3. Excess of metal ( $E_{XS}$ ) in each slice of seafloor sediments relative to the composition of reference pelagic clays: (a) iron ( $Fe_{XS}$ ), (b) manganese ( $Mn_{XS}$ ), (c) lithogenic silica ( $LSi_{XS}$ ), (d) zinc ( $Zn_{XS}$ ), (e) nickel ( $Ni_{XS}$ ), (f) copper ( $Cu_{XS}$ ) and (g) lead ( $Pb_{XS}$ ). Excess in major elements are represented in wt.% (Fe, Mn, Si, Ca) and minor elements (Zn, Ni, Cu, Pb) in ppm.

### 2.5.3. Grain size distribution of seafloor sediments

The smallest particle sizes, mainly between 2 and 16  $\mu\text{m}$ , were measured at station 8 (**Figure V-4**). Larger particles were identified at stations 5 and 10, primarily between 30 and 110  $\mu\text{m}$ . A wide range of particle sizes was measured at station 12, mainly ranging from 1 to 310  $\mu\text{m}$  and up to 976  $\mu\text{m}$ .



**Figure V-4.** Grain size distribution averaged for all sediment slices at each station. The distribution for each sediment slice is shown in **Figure V-S5**.

### 2.5.4. Sedimentation rate of seafloor sediments

$^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$  activities ranged from 11 to 290  $\text{mBq g}^{-1}$  and from 1 to 259  $\text{mBq g}^{-1}$ , respectively (**Figure V-S6**). Values of  $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$  decreased exponentially with depth in the sediments cored at stations 5, 10 and 12, reaching negligible levels at about 6 to 10 cm, depending on the core considered. This was not the case for core 8, which still exhibited high  $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$  in the 10-15 cm sediment layer, associated with the highest  $^{226}\text{Ra}$  values measured in the studied cores (100-200  $\text{mBq}^{-1}$ ). Such high  $^{226}\text{Ra}$  activities may be related to hydrothermal enrichment. Indeed, it could be suspected that below 3-5 cm, total  $^{210}\text{Pb}$  activities correspond to a

combination of  $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$  and  $^{210}\text{Pb}$  ingrowth from Ra enrichment: the deepest  $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$  activities are then not reliable to estimate the sedimentation accumulation rate. For stations 5, 10 and 12, sediment accumulation rates ranged from 47 to 61  $\text{cm kyr}^{-1}$  (**Table V-1**). For station 8, considering only the first two levels of the profile, it was possible to calculate a sedimentation rate of 58  $\text{cm kyr}^{-1}$ , close to those obtained at the other stations.

## 2.6. Discussion

### 2.6.1. Potential biases of sediment traps

Sediment traps have been a standard tool for measuring sinking particle fluxes for decades, yet uncertainties remain regarding their collection efficiency (e.g., [Baker et al., 2020](#); [Buesseler et al., 2007](#); [Butman, 1986](#); [Gardner, 1980](#); [Hargrave and Burns, 1979](#)). Advantages of these instruments include their unequivocal separation of sinking material from suspended one, proper preservation of samples for laboratory analyses and accurate sampling periods. Disadvantages include their potential hydrodynamic effects, short collection time-scales (for drifting lines), possible contamination by swimmers and attachment of non-swimming material on them ([Buesseler et al., 2007](#)). Such biases could result in under- or over-trapping. Field comparison of different trap designs provided valuable insight into the appropriate procedures for these tools ([Baker et al., 2020](#); [Gardner, 1980](#); [Scholten et al., 2001](#) and references therein). In the present study, efforts were employed to accurately collect sinking particles by **(1)** ensuring that traps were deployed below the mixed layer ([Owens et al., 2013](#)), **(2)** focusing the discussion on collected relative weights and elemental ratios rather than material fluxes, and **(3)** unhooking any visible material attached to swimmers whenever possible before removal. Furthermore, the deployment position of the fixed mooring line (i.e., station 12) was predetermined by Ariane modeling simulations ([Grima and Maes, pers. comm., 2019](#)) to minimize the impact of regional dynamics features (e.g., current velocities and physical dynamics that can drag the mooring line, tilt the trap or cause upward motions). Although we are aware of these biases, sediment traps remain the only way to collect free-sinking particles from the suspended pool, and fixed traps are the only tool capable of collecting free-sinking material annually in a specific region. The physical conditions of the fixed sediment traps at different deployment depths are described in **Text V-S1**.

### 2.6.2. Non-vertical sinking of particles collected in the fixed sediment trap

The peaks of the different fractions composing the material were not simultaneously observed in the traps deployed at 200 and 1000 m at the same site (**Figure V-2**). The temporal

shift of these peaks would indicate that particles would be collected at 1000 m, 30 to 56 days after being collected at 200 m. This observation suggests that while sinking toward the seafloor, the particles were subject to horizontal transport, in view of the westward main current (Tilliette et al., 2022). Thus, the collected particles sank progressively from the photic layer near the arc (0-150 m) while being horizontally advected toward the location of the fixed mooring. The time lag between the collection at 200 and 1000 m is due to depth-dependent physical dynamics (faster current velocity at surface and influence of mesoscale structures predominant in the sub-region; Rousselet et al., 2018) as well as the travel time of the water masses, much faster at 200 m than at 1000 m. Indeed, Lagrangian simulations through Ariane software showed that sinking particles from the Tonga Arc require 61 and 103 days to reach the fixed trap site at 200 and 1000 m, respectively (Grima, pers. comm., 2022). This is consistent with the time lag between the observed peaks at 200 and 1000 m (e.g., current velocities and physical dynamics that can drag the mooring line, tilt the trap or cause upward motions). These longer transport times (> one month) of particles collected at 1000 m may also explain the larger amounts of particles collected in some cases at depth. This reasoning suggests that an important portion of the sinking material collected in the sediment traps at station 12 would originate from the photic layer near the Tonga Arc, influenced by shallow hydrothermal fluids, as discussed later in this manuscript. Nevertheless, the finding of a non-vertical sinking of suspended particles highlights the importance of employing numerous precautions when interpreting sediment trap data, especially when estimating POC transfer efficiency, which would then be completely spurious in such a case.

### 2.6.3. Biogenic components of sinking particles and seafloor sediments

#### *2.6.3.1. Summary of production at studied stations during austral summer conditions*

During the TONGA cruise in the austral summer (Bonnet, pers. comm., 2022), high rates of primary production (PP) were estimated in the Lau Basin (up to 145 mmol C m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> at station 10; **Table V-S3**). This production was largely supported by cyanobacteria (~70% of total chlorophyll-*a*), primarily diazotrophs such as *Trichodesmium* that led to high N<sub>2</sub> fixation rates (up to 2727 μmol N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> at station 5). A significant contribution of coccolithophores was also estimated (~25%) while diatoms and dinoflagellates represented less than 10% of total



chlorophyll-*a* in the Lau Basin. In comparison, PP and N<sub>2</sub> fixation were much lower at station 8 (< 35 mmol C m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> and 225 μmol N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectively) and supported predominantly by non-diazotrophic cyanobacteria (Bonnet et al., in rev.).

#### 2.6.3.2. *Calcium carbonate*

In the ocean, the dominant source of CaCO<sub>3</sub> (mainly calcite) comes from a wide variety of pelagic organisms such as coccolithophores and foraminifera (Morse et al., 2007). In the sediment traps, high CaCO<sub>3</sub> contents were measured at all stations, regardless of depth (200 m: 16-82 wt.%, 1000 m: 12-93 wt.%; **Figure V-S2**), consistent with the high productivity of the Lau Basin (**Table V-S3**). High levels of CaCO<sub>3</sub> were also measured in the sediments at station 12 (~64 wt.%), in agreement with values reported in the literature from the region (Zhang et al., 2022), suggesting good preservation of the sinking material on the seafloor. In contrast, the percentage of CaCO<sub>3</sub> in the seafloor sediments at stations 5, 8 and 10 was considerably lower (0.3-4 wt.%; **Table V-1**). The low CaCO<sub>3</sub> preservation at station 8 can easily be explained by the seafloor depth (5326 m), far below the calcite compensation depth (CCD; **Figure V-S7**). Conversely, the seafloor at stations 5 and 10 (~2000 m), located above the lysocline and therefore the CCD, cannot explain the observed patterns. As the Tonga Arc harbors an intense hydrothermal activity (see **section 2.2**), its seafloor may be characterized by strong physical and chemical gradients (temperature, oxygen levels, multiple forms of chemical energy) and encompass a diverse range of habitats for microbial life (Karl, 1995). It would thus harbor enormous biomasses and productivities relative to other regions of the deep ocean (Zierenberg et al., 2000), which may explain the low CaCO<sub>3</sub> content of the sediments at stations 5 and 10.

#### 2.6.3.3. *Opal*

In the ocean, opal minerals originate from a wide variety of silica-skeleton organisms, primarily diatoms, radiolarians but also silicoflagellates to a lesser extent (Tréguer et al., 1995). The opal fraction was the least abundant fraction in the sinking material (1-5 wt.%; **Figure V-S2**), in agreement with the low contribution of diatoms to total chlorophyll-*a* in the Lau Basin during the TONGA cruise (**Table V-S3**). Interestingly, more opal was collected at 1000 m than at

200 m ( $\sim 2.2 \pm 2.5$  and  $\sim 0.15 \pm 0.01$  mg d<sup>-1</sup>, respectively). As discussed in **section 2.5.2**, such a finding can be explained by the time lag of particle arrival at 200 and 1000 m, combined with the fast sinking rates of opal skeletons (Bodungen et al., 2013; Turner, 2002). In comparison with the sediment traps, a greater proportion of opal was found in the seafloor sediments, with similar proportions at all stations (6-13 wt.%; **Table V-1**). Since BSi is known to have a higher preservation efficiency than OM and CaCO<sub>3</sub>, degradation of these other fractions may therefore account for the increasing proportion of opal in sediments (Emerson & Hedges, 1988; Gersonde et al., 2005). Furthermore, opal sinks at rates fast enough to contribute significantly to seafloor sediments in contrast to other biogenic fractions (Sarmiento & Gruber, 2006).

#### 2.6.3.4. *Organic matter*

The abundant proportion of OM collected in all traps (8-73 wt.%; **Figure V-S2**) can easily be linked to the Lau Basin productivity, which hosts shallow hydrothermal sources driving a  $\sim 360,000$  km<sup>2</sup> productivity hotspot, mainly supported by diazotrophs such as *Trichodesmium* (up to 84% of total export measured during the cruise; Bonnet et al., in rev.). In addition, exported POC amounts were higher at stations near shallow hydrothermal sources (i.e., stations 5 and 10) than at station 12, where the impact of shallow hydrothermalism is less evident. This finding supports the implication of hydrothermal processes in driving the high productivity of the Lau Basin.

Strong seasonality of OM was observed at station 12 with peaks occurring from December to April and August to November (except at 1000 m for the latter period). Interestingly, this large export of OM matched well with the export of lithogenic material, except for the April to August period when little OM was exported, despite the high supply of lithogenic material (up to 4.5 mg d<sup>-1</sup>). This is probably related to the thermal fitness of *Trichodesmium*, which only grows at temperatures > 25 °C (Carpenter & Capone, 1992), reached in the Lau Basin between September and April (**Figure V-2f, h**). Thus, the high amount of OM exported in the Lau Basin appears to be dependent on lithogenic-derived nutrient inputs, suggesting that this material, most likely of hydrothermal origin (Tillette et al., 2022), would drive the high diazotroph-mediated production. In seafloor sediments, as expected, only a minor proportion of OM was sequestered (0.1-0.6%;

Berger et al., 1989; Hüneke and Henrich, 2011), as most of this material is remineralized during its transport to the deep ocean (Boyd and Trull, 2007 and reference therein).

Table V-3. Average Boström indexes measured in sinking material and seafloor sediments for each station

Station	Depth (m)	Boström index	
		mean	sd
Station 5	1000	50.6	0.4
	Seafloor	39.7	1.7
	200	23.8	6.1
Station 10	1000	66.6	0.5
	Seafloor	45.2	1.3
	200	55.6	9.7
Station 12	1000	42.7	6.0
	Seafloor	15.9	0.9
Station 8	Seafloor	37.8	1.0

Note. Indexes were measured as follows:  $100 \times [Al_{cfb} / (Al_{cfb} + Mn_{cfb} + Fe_{cfb})]$  (Boström et al., 1969). The index for detrital pelagic sediments is 66 (Kyte et al., 1993; Plank et al., 2007). An index below 45 reflects fallout from a dispersed hydrothermal plume, having a high contribution of Fe-Mn oxides mixed with decreasing proportions of detrital material as distance from the source decreases (Chavagnac et al., 2008; Dymond, 1981). An index below 15 reflects near-vent sulfide debris (Mills et al., 1993). The set of index values in each trap cup and sediment slice is available in the supplementary material (Table V-S4).

#### 2.6.4. Origin and characteristics of the metallic component in sinking and sedimented particles

As described in **section 2.4.2**, the collected material was highly enriched in several metals compared to reference pelagic clays, most likely originating from the Tonga Arc area (see **section 2.6.2**). Given the preponderance of shallow and deep hydrothermal sources in the Lau Basin on and between the Tonga Tofua Arc and the Lau and Tonga ridges (e.g., Anderson et al., 2021; Baker et al., 2019; Beaulieu and Szafranski, 2020; Lupton et al., 2004; Massoth et al., 2007; Tilliette et al., 2022), the question of the origin of this metal excess is of utmost interest. Hydrothermal material has a particular signature characterized by low Al content but rich in Fe and Mn, as well as many other metals such as Cu, Zn, Ni and Pb (Boström et al., 1969; Boström & Peterson, 1969; Cronan, 1972). However, particularities exist for these elements, as some of them, such as Cu and especially Ni and Zn, decrease dramatically with distance from the source

relative to Fe, due to their rapid removal by sulfide-bearing phases (Trochine & Trefry, 1988). A convenient way to discriminate material of hydrothermal origin is based on the Boström index using  $Al_{cfb}$ ,  $Fe_{cfb}$  and  $Mn_{cfb}$  concentrations (Boström et al., 1969). Its value provides a clear indication of the material provenance: a value close to 66 would indicate a clastic detrital sediment (Kyte et al., 1993; Plank et al., 2007) while values  $< 45$  would indicate a significant hydrothermal component (Chavagnac et al., 2005; Humphris et al., 1995; Mills & Elderfield, 1995). The closer the value is to 0, the more hydrothermal the material is and thus a much closer location to the hydrothermal source (Dymond, 1981; Mills et al., 1993). In this study, indexes with particular and diverse signatures were determined, suggesting the presence of hydrothermal sources, remote or not, at some of the stations studied (Table V-3).

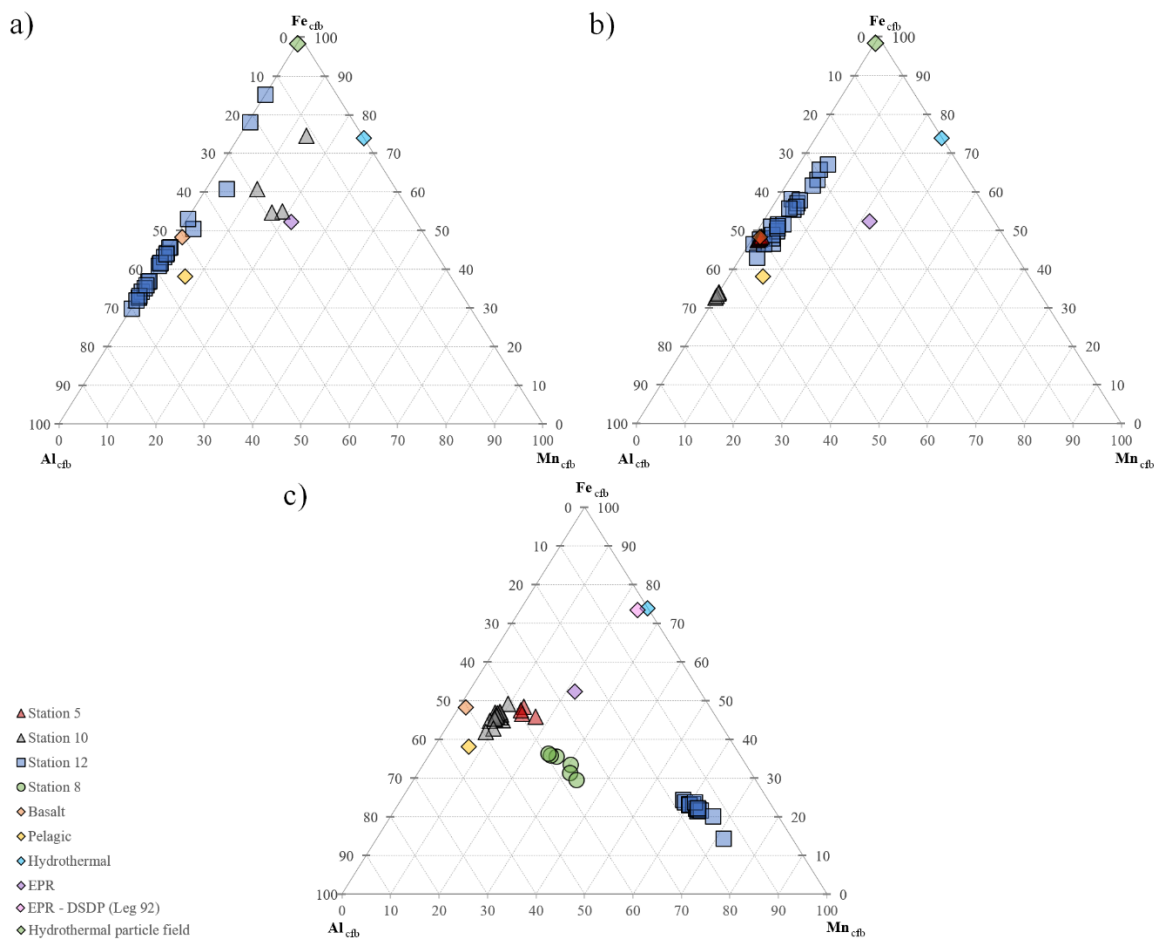


Figure V-5.  $Fe_{cfb}$ ,  $Mn_{cfb}$  and  $Al_{cfb}$  ternary diagrams for sinking material collected at (a) 200 m and (b) 1000 m and for (c) seafloor sediments. Also shown for comparison are some reference materials such as basalt (Japan Basalt, GSJ; Imai et al., 1995), reference pelagic clays (see Table V-2), a hydrothermal vent solution (Li & Schoonmaker, 2003), a reference sedimentary material from the East Pacific Rise (EPR; Barrett et al., 2021; Nohara and Yokoto, 1978) and a hydrothermal particle field (Edmonds & German, 2004).

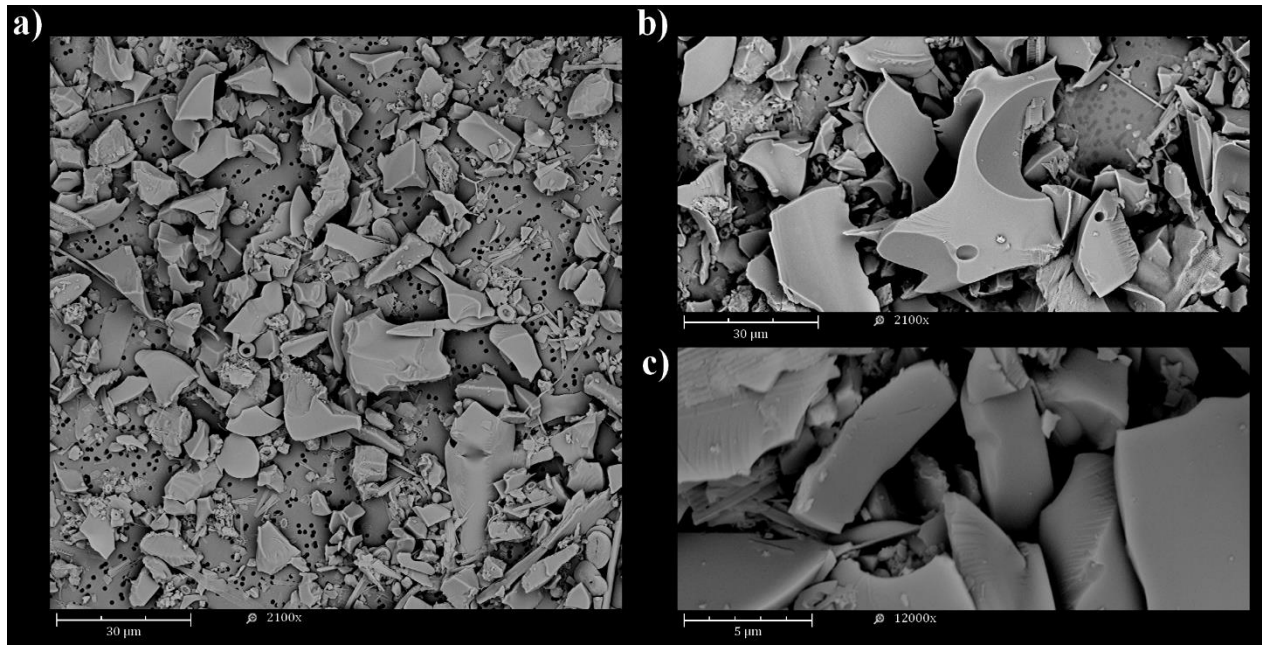
#### 2.6.4.1. Along the Tonga Arc (small scale)

Stations 5 and 10 are located along the Tonga Arc, which hosts a multitude of active hydrothermal vents (e.g., Beaulieu and Szafranski, 2020; Lupton et al., 2004; Massoth et al., 2007). About 15 km from the location of each of the drifting mooring lines, a shallow hydrothermal source was identified during the TONGA cruise: at ~200 m at station 5 and at ~300 m at station 10 (Tilliette et al., 2022).

Station 10 revealed materials with distinctive signatures depending on sampling depth. At 200 m, a low Boström index was estimated at  $24 \pm 6$  with Fe-Mn-rich material (**Table V-3**; **Figure V-5a**). For comparison, metalliferous sediments collected from two to 25 km downstream of the Rain hydrothermal vent on the Mid-Atlantic ridge display similar Böstrom values of ~25 (Cave et al., 2002). Such index values obtained for our samples is a clear signature of a fairly close hydrothermal source, in agreement with the identification of a shallow source (~300 m) ~15 km away from the drifting mooring initial position, showing multiple acoustic anomalies and high DFe concentrations (Tilliette et al., 2022). Consistently, Cu<sub>EF</sub>, Zn<sub>EF</sub> and Ni<sub>EF</sub> were detected in the trap (x18, 37 and 7, respectively; **Table V-2**), compared to reference pelagic clays. It should be noted that biological (intracellular) inputs through organic matter (~41 wt.%) must contribute in part to these high enrichments relative to reference pelagic clays, since some metals, notably Zn, are highly abundant in phytoplankton ( $[C_{106}N_{16}P_1]_{1000}Fe_{11.9}Zn_{1.27}Cu_{0.15}$ ; Ho et al., 2003; Redfield et al., 1963; Zhang et al., 2018). However, based on these elemental ratios, the biological fraction would represent only a small part of the total Zn concentration (~3%). At 1000 m, a Boström index typical of conventional detrital material was measured (**Table V-3**), although the Al-Fe-Mn signature of the collected material seems to differ from that of the reference pelagic clays (**Figure V-5b**). Yet, station 10 is located close to the Late'iki submarine volcano, which was erupted a month prior to the cruise. This surtseyan eruption created a new island, baptized New Late'iki, which eroded in just two months. This erosion released a large amount of volcanic material into the water column, which was detectable until December 2020 (Plank et al., 2020). Accordingly, a huge abundance of basaltic glass, likely from this eruption, was collected in the 1000 m-trap deployed at this station (**Figure V-6**), the quantity of lithogenic material being impressive ( $196 \pm 74$  mg d<sup>-1</sup>; **Figure V-2c**). Indeed, the angular shape of this volcanic material indicates its recent origin and freshness rather than remobilized volcanic particles, which would

display more rounded angles. The higher Boström index at 1000 m (~40 to 66; **Table V-3**) can therefore be attributed to the predominance of volcanic-derived particles, a material reported as Mn-poor but Fe and Al-rich (**Figure V-5b**; e.g., [Almirón et al., 2021](#); [Fiantis et al., 2010](#); [Leonelli et al., 2007](#); [Naji and Asi, 2008](#); [Oskarasson, 2010](#); [Razzhigaeva et al., 2009](#); [Tchakoute Kouamo et al., 2012](#)). It also explains the high estimated  $LSi_{EF}$  at 1000 m (x14 relative to reference pelagic clays) as this element has been reported to be enriched in volcanic material relative to pelagic ones ([Li and Schoonmaker, 2003](#); [Sayles and Bischoff, 1973](#); [Bailey, 1993](#); [Fiantis et al., 2010](#)). Thus, a mixture of volcanic, hydrothermal and detrital material probably prevailed at 1000 m. In the seafloor sediments, a moderate index ( $45 \pm 1$  over the whole core; **Table V-3**) reflected the presence of metals fed by a rather distal hydrothermal source providing high Fe, Cu and, to a lesser extent, Mn contents (**Figures V-3 and V-5c**). Indeed, in addition to the near-surface hydrothermal source, deep sources are likely to occur ([Tilliette et al., 2022](#)) within a reasonable distance of the station given the particle size (~80  $\mu\text{m}$ ), typical of distal transport ([Feely et al., 1987, 1990](#); [Lou et al., 2020](#)). Consistently, estimated sedimentation rates were 94-470 times higher than those of pelagic sediments (average 0.1-0.5  $\text{mm kyr}^{-1}$ ; [Li and Schoonmaker, 2003](#); [Piper, 2005](#)) and in the range of those measured in coastal areas, continental margins and hydrothermally-influenced areas accumulating to several  $\text{cm kyr}^{-1}$  ([Cave, 2002](#); [Cave et al., 2002](#); [Dutkiewicz et al., 2016](#); [Mahiques et al., 2011](#)). This indicates a much greater material flux, likely from shallow and deep hydrothermal sources. The volcanic signature identified at 1000 m was recovered at different depths in the sediments of this station, with  $LSi_{XS}$  of 6.7 wt.%, but also at station 5 (up to 4.5 wt.%  $LSi_{XS}$ ). This result was not surprising as this volcano is known to have recurrent eruptions since the 18<sup>th</sup> century ([Ewart et al., 1977](#)), consistent with the  $LSi_{XS}$  found in cored sediments at station 10 (depths > 3 cm below the seafloor, corresponding to the 18th century; see **Table V-1**).





**Figure V-6.** Scanning electron microscopy views of dry material from samples collected in the 1000 m-trap at station 10 where basaltic glass was recovered (magnification (a, b): x2,100 and (c): x12,000).

During the TONGA cruise, a shallow hydrothermal source (~200 m) was identified at station 5. This source was a very active site showing typical acoustic and chemical anomalies such as low pH, low O<sub>2</sub> concentrations and high levels of DFe, DMn, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S (Tilliette et al., 2022). At 1000 m, the collected particles showed a moderate Boström index ( $50 \pm 1$ ; Table V-3). This mid-range index probably reflects a mixture of (1) hydrothermal material from shallow hydrothermal plumes (~200 m; Tilliette et al., 2022), notably supported by strong Fe<sub>EF</sub> and Zn<sub>EF</sub> (Table V-2, Figure V-5b), (2) material from the erosion of the New Late'iki volcanic island, according to the westward main current, rich in LSi (LSi<sub>EF</sub> = 5.2) and Al (Figure V-5b) but depleted in Mn (Mn<sub>EF</sub> = 0.2; Figure V-5b) and (3) probably some detrital material. In the seafloor sediments, a lower Boström index was estimated ( $40 \pm 2$ ; Table V-3), possibly due to the additional distal impact from deeper sources (> 1500 m), as Tilliette et al. (2022) measured DFe-rich plume in the deep layer. These sources provided high Fe<sub>XS</sub> (~5 wt.%), Mn<sub>XS</sub> (~3 wt.%) and Cu<sub>XS</sub> (~120 ppm) to these sediments (Figures V-3 and V-5c). The distal hydrothermal origin of the sedimented material was also supported by (1) the heterogeneous and large size of particles (> 60 µm), much larger than clays (< 3 µm; Horn et al., 1970; Leinen, 1989) and typical of distal transport (1-100 µm; Feely et al., 1990, 1987; Lou et al., 2020; Ng et al., 2019), (2) the accumulation rates much higher (x116-580) than those of pelagic clays (Li and Schoonmaker,

2003; Piper, 2005) and finally (3) the absence of  $Ni_{XS}$  and  $Zn_{XS}$  throughout the core (**Figure V-3**), these elements being lost near sources. The presence of volcanic material (increasing the index value) is also strongly suspected in the sediments of this station, in view of the continuous  $LSi_{XS}$  (up to 5 wt.%; **Figure V-3**) found in the cored sediments at station 5 (dating from the 19th century to the present day according to accumulation rates, see **Table V-1**) and the frequent eruptions of the Late'iki volcano since the 18th century (Ewart et al., 1977).

#### 2.6.4.2. *Along the Lau Ridge (large scale)*

Station 12 was positioned sufficiently far from the identified shallow sources of the Tonga Arc to incorporate their effect on a regional scale. At 200 m, the Boström index was rather high ( $56 \pm 10$ ) but still lower than detrital material ( $\sim 66$ ; **Table V-3**). This signature reflects the likely remote impact of the shallow sources identified along the Tonga Arc ( $\sim 200$  km from station 12), according to the westward main current, supplying low but still significant concentrations of metals within the photic layer, particularly Fe (**Figure V-5a**) in accordance with  $Fe_{EF}$  estimated here (**Table V-2**). The Boström index variability over the year suggests an important role of subsurface dynamics in delivering lithogenic material at 200 m at station 12. Consistent with this distal contribution, no  $Cu_{EF}$  and  $Ni_{EF}$  were detected at this trap. As at station 10, a small proportion of the  $Zn_{EF}$  can be partially attributed to organic matter supplies (up to 2% biologically-derived Zn, depending on the collection period). At 1000 m, a lower index was measured ( $43 \pm 6$ ; **Table V-3**) reflecting an influx of hydrothermal material, especially Fe ( $Fe_{EF} = 1.7$ ; **Figure V-5b**), from distal shallow or deep source(s) likely located along the Tonga Arc. However, the absence of  $Mn_{EF}$  ( $= 0.6$ ) can be explained through the presence of volcanic material originating from the erosion of the New Late'iki island that brought Al, LSi and Fe-rich but Mn-poor volcanic particles to the trap, thus impacting the measured index (i.e., by increasing it). Indeed, a small  $LSi_{EF}$  was visible during the austral summer period ( $\times 3 \pm 1$  between December 2019 and March 2020), reaching enrichment values up to 7 compared to reference pelagic clays during the period February 8-23, 2020. These  $LSi_{EF}$  likely originated from the Late'iki volcano (which erupted in mid-October 2019; Plank et al., 2020) and the subsequent fast erosion of the newly created island (within two months post-eruption), consistent with the main western current potentially carrying basaltic glass to station 12 (Tilliette et al., 2022). This hypothesis is



supported by the travel time of particles from station 10 (about 15 km away from New Late'iki) to the fixed trap site at station 12 estimated to be about a hundred days at 1000 m by the Ariane Lagrangian dispersion tool (Grima, pers. comm., 2022; see **section 2.5.2**). Indeed, no further  $LSi_{EF}$  was detected at 1000 m at station 12 about 150 days after the submarine volcano eruption ( $\times 0.4 \pm 0.3$  between March and October 2020), and about 70 days after the island disappearance due to erosion, in agreement with the estimated dispersal times at 1000 m. As explained in **section 2.5.3.4**, a significant amount of organic material, likely due to fertilization of biological communities through shallow hydrothermal inputs, was collected in the traps deployed at all stations of the Lau Basin. In view of the large quantity of material ejected following the Late'iki eruption, it is interesting to consider possible co-fertilization by both hydrothermal and volcanic processes. However, such volcanic fertilization is unlikely since no volcanic signature was detected in the traps deployed at 200 m and recent studies in the region have demonstrated that volcanic material, particularly basaltic glass, is poorly bioavailable and did not generate a significant response from the biology (Whiteside et al., 2021, 2023).

In seafloor sediments, a mean Boström index of  $16 \pm 1$  reflected a strong hydrothermal signature of a likely near-vent field (**Table V-3**) with material exhibiting high  $Fex_s$  (up to 5 wt.%) and  $Mn_{XS}$  (up to 20 wt.%; **Figures V-3** and **V-5c**). Although this result was unexpected, the presence of a nearby source at the seafloor of station 12 is supported by the high accumulation rates ( $\times 122$ -610 relative to pelagic clays; Li and Schoonmaker, 2003), the particle size distribution, with grain up to 976  $\mu m$ , typical of near-vent debris (Feely et al., 1987, 1990; Lou et al., 2020; Ng et al., 2019) as well as the high  $Zn_{XS}$ ,  $Ni_{XS}$  and  $Cu_{XS}$  (up to 26, 113 and 259 ppm, respectively). Additional arguments for the presence of strong hydrothermal activity in the vicinity of this station would be (1) the numerous reports of discolored waters and volcanic activity according to nautical charts of this area (SHOM C, 6817, INT605), (2) many potential active volcanic structures ( $> 1000$  m; **GEBCO Bathymetric Compilation Group, 2022**), and (3) a mega-plume hypothesized within few kilometers of the station ( $20^{\circ}28'$  S,  $178^{\circ}31'$  W), near the Lau Ridge (Guieu et al., 2018). No  $LSi_{EF}$  was estimated in these sediments, revealing that the large particle sizes estimated in this study originate solely from hydrothermal processes, consistent with the high Mn and low Al content.

#### 2.6.4.3. *In the South Pacific gyre*

Station 8 is located east of the Tonga Arc and was initially cored as a deep-sea detrital reference. However, its index reveals seafloor sediments displaying a distal field signature, as evidenced by high  $\text{Fe}_{\text{XS}}$  (up to 3 wt.%),  $\text{Mn}_{\text{XS}}$  (up to 6 wt.%),  $\text{Cu}_{\text{XS}}$  (up to 138 ppm) and, to a lesser extent,  $\text{Pb}_{\text{XS}}$  (up to 10 ppm; **Figures V-3 and V-5**) although the estimated elemental excess were lower than in the Lau Basin (up to 5 wt.%, 20 wt.%, 258 ppm and 23 ppm, respectively). Consistent with these observations, the estimated sedimentation rates were 116-580 times higher than those of pelagic sediments (Li & Schoonmaker, 2003; Piper, 2005), indicating a great material flux. It is possible that this material originated from the east, for example from the East Pacific Rise and/or other nearby deep hydrothermal source(s), although no DFe anomalies were detected in the deep waters at this station relative to DFe concentrations in water masses feeding the gyre region, albeit possibly due to the high threshold defined in that study ( $= 0.2 \text{ nmol L}^{-1}$ ; Tilliette et al., 2022). This hypothesis is supported by the particle size, which averaged  $8 \mu\text{m}$ , falling within the range of hydrothermal particles involved in long-distance transport ( $1\text{-}50 \mu\text{m}$ ; Feely et al., 1990, 1987; Lou et al., 2020). In addition, hydrothermal plumes have been reported to be transported thousands of kilometers away from their source at the ridge axis (Resing et al., 2015) and results in continuous fallout of metals over large distances (Lilley et al., 2013), possibly up to station 8. Boström et al. (1969) also demonstrated the presence of sediments influenced by distal hydrothermalism near this site.

#### 2.6.4.4. *Detrital component*

As described in **section 2.6.4.1**, microscopic inspection of particles collected at selected sediment traps, whether at 200 m or 1000 m, reveals the occurrence of a huge abundance of basaltic glass as evidenced by the sharp angle of large size particles. Escrig et al. (2012) collected fresh volcanic glass along the latitudinal location of the Fonualei Spreading Center (between  $-18^\circ$  and  $-16^\circ\text{S}$ ) corresponding to an end-member of global back-arc lavas in the Lau Basin. These volcanic glasses exhibit average (Fe/Mn) ratio and Si content of  $54 \pm 5$  and  $25 \pm 1$  wt.%, respectively. Here, we were able to determine the geochemical composition of the detrital material based on geochemical features measured in the seafloor sediments. Following the

calculations presented in **section 2.5.2**, the average detrital fraction is characterized by  $(\text{Fe/Mn})_{\text{det}}$  and  $\text{Si}_{\text{det}}$  at  $54 \pm 3$  and  $22 \pm 5$  wt.%, respectively. These chemical signatures are extremely similar to those of volcanic glasses analyzed by [Escrig et al. \(2012\)](#) as well as for trace metal such as Ni. Nevertheless, the detrital fraction is 10 and 2 times more enriched in Pb and Zn, respectively, which may suggest that the hydrothermal contribution has been underestimated, as mentioned above. Overall, the detrital fraction identified, observed and analyzed here exhibits morphology and geochemical features that are consistent with a nearby volcanic origin solely.

## 2.7. Conclusion

In this study, deployment of sediment traps and coring of seafloor sediments allowed the identification and characterization of biogenic and hydrothermally-derived particles along the Tonga Arc over large spatio-temporal scales, from the Lau Ridge to the western border of the South Pacific gyre (along  $\sim 20^\circ\text{S}$ ; **Figure V-7**). Consistent with the high biological productivity previously reported in the Lau Basin, large quantities of biogenic material (organic matter, opal and calcium carbonate) were collected at 200 and 1000 m. These particles were intimately related to the influx of lithogenic material from the Tonga Arc, whose hydrothermal origin could be resolved through numerous geochemical tracers (Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Zn). Such a result suggests that surface production is tightly linked to hydrothermal supply within the Lau Basin photic layer. Seafloor sediments from all stations also exhibited a metal-rich hydrothermal signature (Fe, Mn-rich, Al-depleted), supported by their high accumulation rates as well as the coarse and heterogeneous size of the sedimented particles, typical of hydrothermal oxide and/or sulfide debris. Thus, the sinking and sedimented particles were primarily from shallow to deep hydrothermal sources identified along the Tonga Arc. This set of evidence supports a major influence of hydrothermal sources and refutes the island effect often considered in this region.

Shallow and/or deep hydrothermal sources impacted the composition of sinking and sedimented particles at all stations sampled in the Lau Basin. The effect of the sources on the particle signature depended on their distance from the sampled site. The signature of hydrothermal material was pronounced in the sediment traps deployed at stations 5 and 10 ( $\sim 15$  km from the arc and identified shallow sources). It was also revealed but to a lesser extent at station 12, located near the Lau Ridge ( $\sim 200$  km from the arc), and was primarily reflected through Fe enrichments in the water column both at the surface (200 m) and at depth (1000 m). At all stations, besides the impact of hydrothermalism, a volcanic signature (Fe, LSi, Al-rich, Mn-depleted) was identified in the particles collected in the deepest sediment trap. This abundant volcanic material probably originated from the recent eruption of the Late'iki submarine volcano and the subsequent fast erosion of the newly created island, as confirmed through the observation of basaltic glass in the 1000 m-trap at station 10. Surprisingly, the seafloor at station 12 reflects a deep hydrothermal activity, as evidenced by the typical signature of sulfide debris found near hydrothermal vents and the large and heterogeneous particle size. At the South Pacific gyre deep-

sea reference site, the Al-Fe-Mn tracing in the seafloor sediments detected the distal impact of a deep hydrothermal source, likely present along the East Pacific Rise.

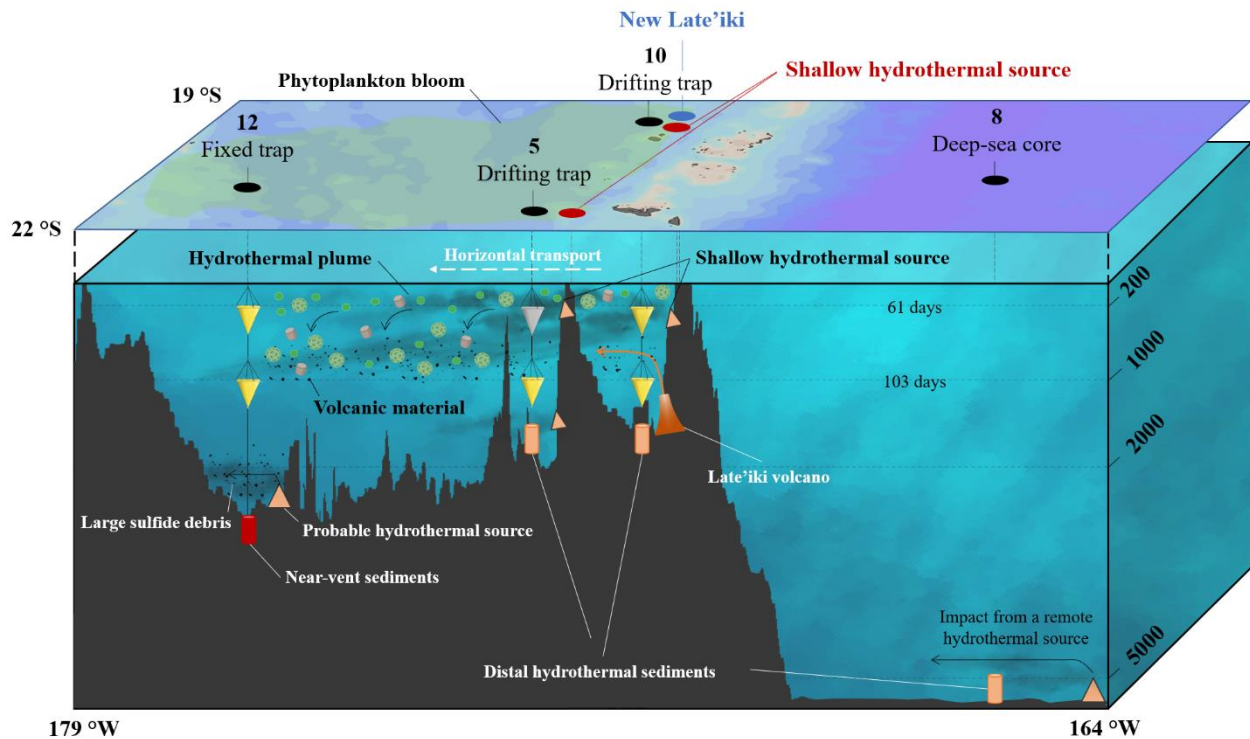


Figure V-7. Summary diagram of the main results of the present study. These include (1) the non-vertical sinking of particles as well as the greater contribution of material to deep traps due to the longer integration times at depth (specified on the right side of the diagram); (2) the impact of shallow hydrothermal plumes on all sediment traps in the Lau Basin; (3) the impact of volcanic material from the Late'iki volcano eruption on the deep traps deployed at stations 5, 10 and 12; (4) the impact of shallow and deep hydrothermalism, along with submarine volcanism, on seafloor sediments; (5) the impact of a distal hydrothermal source on the sediments at the deep-sea reference site; and (6) the impact of the potential deep hydrothermal source deduced near station 12. Note that no sample could be collected from the 200 m-trap deployed at station 5 (shaded) due to a PPS-5 malfunction. The days shown on the 200 and 1000 m lines indicate the travel time of particles from the Tonga Arc to the fixed trap site at these depths.

All these data lead to the conclusion that a myriad of shallow and deep hydrothermal sources, located along the Tonga Arc, fertilize the entire Lau Basin with numerous elements, including Fe, triggering significant POC production. These hydrothermal sources, along with submarine volcanism, have a significant impact on the biogeochemistry of the Lau Basin, at very large spatial (from the Tonga Arc to the Lau Ridge) and temporal (from seasonal to centennial time scales in seafloor sediments) scales. This study also illustrates the importance of employing

considerable care in interpreting sediment trap data, as these are certainly influenced by physical dynamics, thus greatly affecting the vertical sinking of collected particles.

Future research is needed to probe the seafloor near station 12 for acoustic and chemical anomalies to identify the hydrothermal source(s) responsible for the presence of large, metal-rich sedimented particles. Finally, molecular analyses could be interesting to characterize the different bacteria and/or archaea present in the water-sediment interface and to draw conclusions on the low CaCO<sub>3</sub> preservation observed in the seafloor sediments along the Tonga Arc.

## **2.8. Declaration of Competing Interest**

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## 2.9. Acknowledgements

This work was performed in the framework of the TONGA project (TONGA cruise GEOTRACES Gppr14, November 2019, <https://doi.org/10.17600/18000884>) managed by the LOV (CG) and the MIO (SB). The project was funded by the TGIR Flotte Océanographique Française, the A-MIDeX of Aix-Marseille University, the LEFE-CYBER and GMMC program and the Agence Nationale de Recherche (ANR-18-CE01-0016). We warmly thank all the scientists, the captain and the crew of the R/V L'ATALANTE for their cooperative work at sea. We thank Faustine Fauche for her help in the analysis of trap and core samples. We thank Céline Dimier and the SAPIGH platform for the pigment analyzes. We thank Christophe Maes and Nicolas Grima for their help in positioning the fixed mooring line and for the Lagrangian analyses.



## **2.10. Data availability**

All the data used in this study will be accessible as soon as they are published on the SEANOE database (<https://www.seanoe.org/data/00770/88169/>) and on the LEFE-CYBER database (<http://www.obs-vlfr.fr/proof/php/TONGA/tonga.php>).

### 3. Synthèse de l'étude

---

Les résultats de notre étude ont révélé un export important de matériel biogénique ( $\text{CaCO}_3$ , matière organique, opale) dans l'ensemble du Bassin de Lau, indépendamment de la station ou de la profondeur considérée, en accord avec la forte productivité de la région. Une quantité significative du matériel collecté aux deux profondeurs était de nature lithogénique. L'origine de ce matériel lithogénique a pu être déduite des différentes signatures chimiques caractérisant le matériel détritique, volcanique et hydrothermal, que nous avons abordées dans la **section 3.4.2 du Chapitre I**. Dans l'ensemble des pièges déployés à 1000 m, une signature volcanique a été détectée par traçage Al-Fe-Mn-LSi, à petite (~30 km) et grande (~250 km) distance du volcan sous-marin Late'iki, entré en éruption deux semaines avant le début de la campagne océanographique TONGA. Cette éruption a créé une île qui s'est érodée en seulement deux mois, disséminant ainsi d'importantes quantités de matériel volcanique, notamment des verres basaltiques. Malgré un effet de dilution par ces apports volcaniques, une part importante du matériel recueilli dans l'ensemble des pièges était d'origine hydrothermale, comme l'a révélé le traçage Al-Fe-Mn. Ces particules hydrothermales, issues de sources peu profondes et/ou profondes situées le long de l'Arc des Tonga, impactent la composition du matériel collecté à petite échelle (i.e., à ~15 km des sources, dans les mouillages dérivants) et, dans une moindre mesure, à plus grande échelle spatiale (i.e., à ~200 km de l'arc, dans le mouillage fixe). Les dynamiques similaires d'export des fractions lithogéniques et biogéniques observées suggèrent que la production induite par les diazotrophes en surface (voir **Chapitre I, section 1**) serait liée aux apports hydrothermaux dans la couche photique du Bassin de Lau.

Une empreinte hydrothermale claire a également été identifiée dans les sédiments du fond océanique, en raison des taux de sédimentation élevés et de la présence de particules de taille large et hétérogène et riches en métaux traces. La présence d'une (ou d') importante(s) source(s) hydrothermale(s) active(s) sur le fond océanique à proximité du site de la dorsale de Lau est fortement suggérée de par les particules de très grande taille, les taux de sédimentation élevés ainsi que par l'enrichissement en Fe, Mn et de nombreux éléments mineurs rapidement éliminés à proximité des sources (Zn, Ni et Cu).

Pour conclure, notre étude a permis de démontrer qu'un groupe de sources hydrothermales peu profondes est à l'origine d'une production biologique significative dans le Bassin de Lau, en accord avec les résultats présentés dans le **Chapitre IV**. Elle révèle que les sources hydrothermales peu profondes et profondes, tout comme le volcanisme sous-marin, impactent significativement la signature biogéochimique des particules exportées et sédimentées de l'ensemble du Bassin de Lau sur de grandes échelles spatiales et temporelles.

## 4. Contributions des auteurs à l'étude

---

L'ensemble des auteurs a contribué de façon significative à cette étude. Le déploiement et la récupération des pièges à sédiments durant les deux campagnes océanographiques ont été assurés par Nagib Bhairy et Cécile Guieu. Cécile Guieu a géré l'échantillonnage et le conditionnement des échantillons de carottes sédimentaires collectées à bord. Les paramètres hydrodynamiques mesurés tout au long du déploiement du piège fixe ont été examinés par Nagib Bhairy, Cécile Guieu et moi-même. Nathalie Leblond (Cellule Pièges, INSU) s'est occupée de l'identification des "swimmers", de la lyophilisation et de la pesée du matériel collecté dans chacune des coupelles de pièges, ainsi que des analyses de carbone total, de POC, de LSi et de BSi des échantillons de matériel exporté. La lyophilisation, les pesées et diverses analyses (carbone total, POC, LSi et BSi) des carottes sédimentaires ont été effectuées par Maryline Montanes et Faustine Fauche. Les analyses des concentrations en métaux ont été effectuées par Nathalie Leblond (échantillons de pièges), Maryline Montanes et moi-même (carottes sédimentaires). Les analyses de taille des particules sédimentées ont été réalisées par Bruno Charrière. Karine Leblanc a effectué les observations en microscopie électronique à balayage. Les taux d'accumulation des sédiments du fond océanique ont été estimés par Sabine Schmidt. Ce large jeu de données recueilli a été traité et analysé par mes soins (composition du matériel de collecte, concentrations en *calcium carbonate-free basis*, facteurs d'enrichissement dans les pièges, excès dans les sédiments, interprétation...), avec l'aide précieuse de Valérie Chavagnac, Nathalie Leblond, Frédéric Gazeau et Cécile Guieu. La version originale a été rédigée par mes soins et attentivement examinée par Cécile Guieu, Frédéric Gazeau et Valérie Chavagnac. L'ensemble des auteurs ont contribué à la révision du manuscrit.



## Chapitre VI. Synthèse et perspectives

Bloom de *Trichodesmium* durant la campagne TONGA (Cécile Guieu)



*“Regardez vers les étoiles. Essayez de donner un sens à ce que vous voyez, demandez-vous ce qui fait que l’univers existe. Soyez curieux.”*

**Stephen Hawking**



# 1. Synthèse des travaux de thèse

---

L'ensemble de mes travaux de recherche ont permis d'amener quelques éléments de réponses aux grandes questions formulées par la communauté scientifique internationale au regard de l'impact de l'hydrothermalisme dans les différents océans du globe, mais également de la fertilisation biologique par les apports de fer dissous à l'océan. Dans un contexte de changement global, il est effectivement important d'identifier l'ensemble des paramètres gouvernant le fonctionnement et la productivité des écosystèmes océaniques, le phytoplancton étant responsable de près de la moitié de la fixation de CO<sub>2</sub> mondiale (~50 Pg de CO<sub>2</sub> par an ; [Bristow et al., 2017](#)). L'évaluation des effets éventuels de ces forçages, qu'ils soient directs ou indirects, sur la pompe à carbone biologique et leurs possibles rétroactions sont donc indispensables.

Mes recherches se sont principalement focalisées sur le fer. Depuis plusieurs décennies, cet élément est au cœur de nombreuses études s'intéressant à la loi formulée par Justus von Liebig dite "du minimum", selon laquelle la croissance d'un organisme est limitée par le nutriment le plus déficient. Les multiples expériences d'enrichissement en fer (SOFEX, IronEX, SOIREE, Eifex, SERIES, SEEDS, Eisenex ; [de Baar, 2005](#)) ont mis en lumière son pouvoir fertilisant dans les zones riches en nutriments mais faibles en chlorophylle (*High-nutrient, low-chlorophyll* – HNLC ; [Bishop et al., 2004](#) ; [Boyd, 2002](#) ; [Gervais et al., 2002](#) ; [Latasa et al., 2014](#)) et son influence sur l'efficacité de la pompe à carbone biologique ([Morris & Charette, 2013](#)). Ce travail de thèse s'est, au contraire, focalisé sur les environnements oligotrophes (*Low-nutrient* ; LN) où la limitation par les nitrates est évoquée pour tenter d'expliquer la faible productivité médiée par le phytoplancton (*Low-chlorophyll* ; LC) dans ces régions. Pourtant, le fer peut jouer un rôle majeur dans ces milieux appauvris en azote en favorisant le développement d'espèces diazotrophiques qui apportent ainsi du nouvel azote dans la couche photique. En fonction de leur position géographique, ces environnements LNLC peuvent recevoir des apports plus ou moins importants de fer, issus de sources distinctes. Mes travaux de thèse visaient à confirmer l'origine hydrothermale du fer et évaluer son influence sur la productivité biologique et l'export de matières dans l'océan Pacifique Sud, une région LNLC à l'intérieur de laquelle un point chaud de diazotrophie et de productivité phytoplanctonique se renouvelle chaque année. Il a consisté en trois grandes approches très pluridisciplinaires mais pourtant intimement interconnectées, opérées



dans le cadre du projet TONGA, dont les principaux résultats sont résumés dans le schéma conceptuel présenté en [Figure VI-1](#). Mon travail de thèse a permis d'apporter des réponses aux trois grandes questions soulevées en introduction :

**(1) Quelle est l'origine du fer dans l'océan Pacifique Sud-Ouest et quels sont les processus qui influencent sa distribution ?**

Ce travail a consisté à confirmer l'**origine des fortes concentrations en fer dissous** mesurées à l'ouest de l'Arc des Tonga dans l'océan Pacifique Sud-Ouest. L'effort s'est concentré sur une question jusqu'ici irrésolue, puisque les **apports de fer par les poussières atmosphériques** sont **virtuellement absents** dans cette région hautement volcanique. Il a ainsi été possible de conclure que des **sources hydrothermales peu profondes (< 300 m) fertilisent la couche photique** du Bassin de Lau **avec du fer nouveau**. Toutefois, à la différence des sources hydrothermales profondes (> 1000 m), le fer hydrothermal d'origine peu profonde **ne se disperse pas sur de grandes échelles spatiales**.

Cette étude a permis d'ouvrir des voies de recherche quant à la dilution et la dispersion des panaches hydrothermaux à faible profondeur. Il est nécessaire de déterminer l'étendue de ces panaches par le suivi précis des nombreux traceurs de l'hydrothermalisme ( $^3\text{He}$ , Fe, Mn, néphélométrie, potentiel d'oxydoréduction, ...), en accord avec la circulation océanique, depuis le site d'émission du panache jusqu'à de grandes échelles spatiales (idéalement, à l'échelle régionale). Une comparaison pourrait être effectuée par le biais d'un suivi conjoint des panaches profonds massivement expulsés le long de la zone de l'arc ([Massoth et al., 2007](#) ; [Tilliette et al., 2022](#)). Des conclusions précises pourront alors être tirées quant à l'échelle de dispersion des panaches peu profonds émis depuis l'Arc des Tonga. Le nombre de sources hydrothermales peu profondes et l'ampleur à laquelle les fluides qu'ils émettent impactent la couche photique du Bassin de Lau doit également être considérée par le suivi de ces traceurs.

L'ensemble des processus impactant la dispersion du fer hydrothermal à faible profondeur doit être quantifiée avec précision sur différentes échelles spatio-temporelles dans la perspective de mieux comprendre le cycle du fer dans l'océan Pacifique Sud-Ouest. Dans un premier

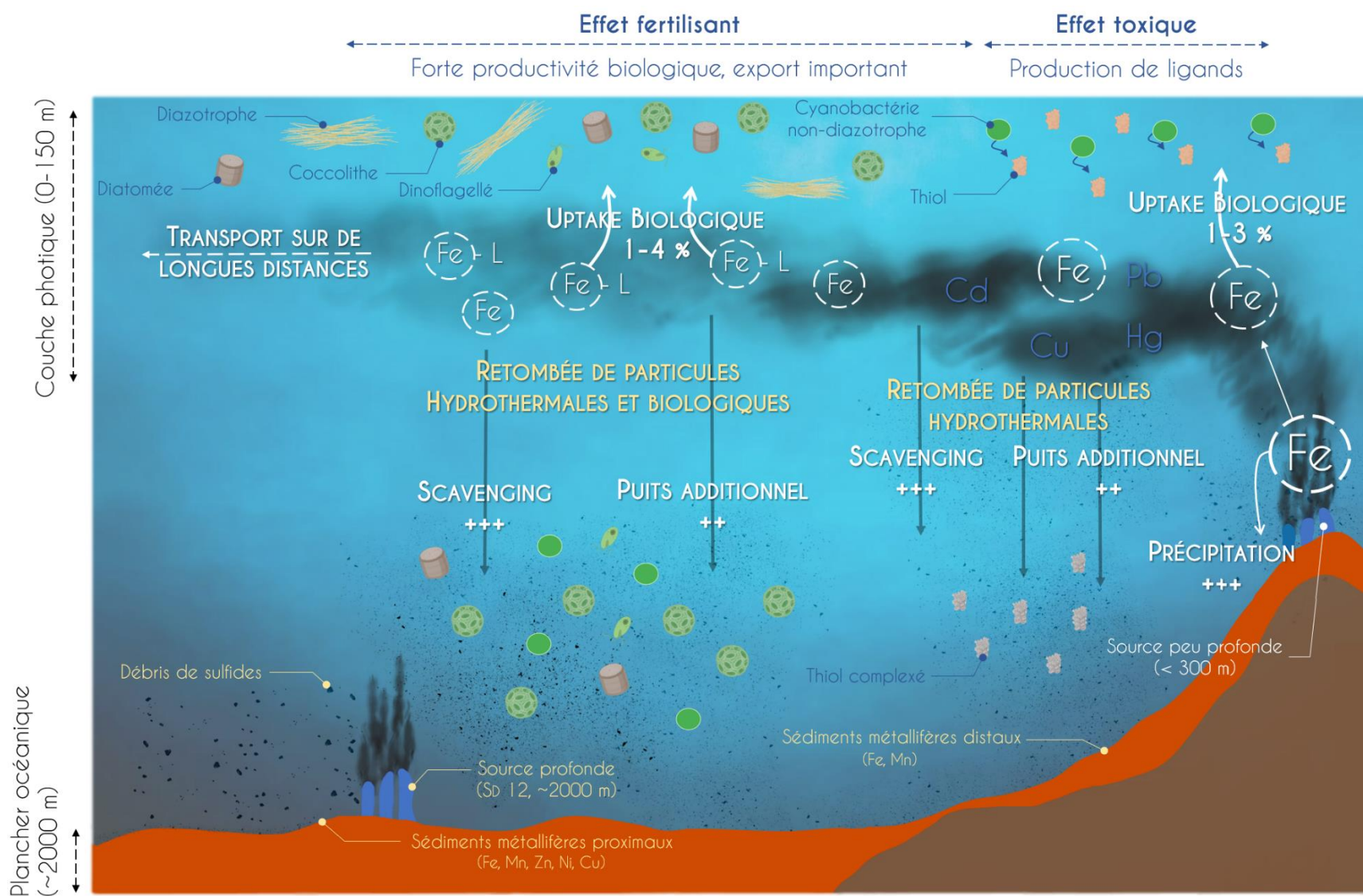


Figure VI-1. Schéma conceptuel représentant les principaux résultats du présent travail de thèse. Les résultats des thématiques liées aux **Chapitres III, IV et V** sont représentées en blanc, bleu et jaune, respectivement.

temps, ces quantifications pourraient se faire suivant la même approche expérimentale que celle employée dans le **Chapitre IV**, c'est-à-dire, en mélangeant une certaine proportion de fluide hydrothermal à de l'eau de mer prélevée *in-situ*. Toutefois, au lieu de s'intéresser à la réponse de la biologie à ces enrichissements, on suivrait la cinétique et la magnitude d'action de chacun des processus éliminant (précipitation, scavenging, absorption biologique) ou stabilisant (ligands) le fer en examinant les stocks de DFe, PFe et ligands organiques. La question du processus responsable du puits additionnel (outre l'absorption biologique) doit également être posée. Si ce processus est effectivement la photoréduction du fer, il serait alors aisé de le confirmer par le biais d'une telle expérience, en soumettant une partie des réacteurs climatiques à l'obscurité. Ces processus pourraient ensuite être déterminés *in-situ*, si toutefois une telle stratégie est envisageable.

## **(2) Quels sont les impacts des panaches hydrothermaux peu profonds riches en métaux sur les communautés planctoniques de surface ?**

Cette étude expérimentale menée durant la campagne océanographique TONGA a évalué, pour la première fois, **l'influence des apports hydrothermaux peu profonds** émis dans la couche photique du Bassin de Lau **sur les communautés planctoniques naturelles**. Le suivi de nombreux stocks et flux a permis de constater, **en dépit d'un effet toxique initial, l'effet fertilisant des fluides hydrothermaux sur ces organismes**.

L'ensemble de ces résultats a ainsi permis de mettre en évidence un réel forçage du cycle du fer marin par les sources hydrothermales peu profondes ainsi que leur influence sur la dynamique du phytoplancton dans le Bassin de Lau. Cette expérience a toutefois soulevé un certain nombre de questions quant au fonctionnement des communautés soumises à l'apport constant de fluides enrichis en divers métaux, certains fertilisants (Fe) et d'autres potentiellement toxiques (Cd, Cu, Pb, Hg). Il est notamment nécessaire de déterminer si la production de thiols est l'unique mécanisme de détoxification employé par les communautés en réponse à l'enrichissement hydrothermal ou si d'autres peuvent potentiellement être impliqués. On peut notamment imaginer la sécrétion d'autres types de ligands pour détoxifier l'environnement, la production de protéines chaperonnes pour conserver le bon fonctionnement du métabolisme, ou

encore des processus d'internalisation des composés toxiques dans les organelles (vacuole, chloroplastes). La chimie des métaux régnant dans le fluide pose aussi question, notamment concernant les formes chimiques qui y prévalent. En effet, les formes ioniques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) ont été démontrées comme les plus biodisponibles et donc les plus toxiques pour les communautés (e.g., [Leal et al., 1999](#) ; [Mann et al., 2002](#)). En caractérisant les formes chimiques prédominantes de chaque métal au sein des fluides hydrothermaux peu profonds et en suivant l'évolution de ces formes suite au mélange avec l'eau de mer, il serait possible de déterminer le ou les élément(s) à l'origine de l'effet délétère observé sur la croissance phytoplanctonique. Dépendant des formes chimiques présentes dans le fluide, une expérience en minicosmes pourrait être envisagée où seraient testés un à un les effets des métaux déclencheurs de la production de thiols sur le développement et la productivité des communautés planctoniques naturelles, puis de plusieurs cocktails de ces mêmes métaux (sélectionnés selon les résultats des premières expériences). Un tel set d'expériences aiderait à confirmer l'implication d'un (cocktail d') élément(s) dans la toxicité des fluides hydrothermaux peu profonds reportés dans cette étude et à identifier, s'ils existent, d'autres mécanismes de détoxification de l'environnement.

### **(3) Existe-t-il une variabilité spatio-temporelle de la signature biogéochimique des particules issues de l'hydrothermalisme et exportées dans le Bassin de Lau ?**

Cette étude a consisté à caractériser la **composition** (lithogénique, organique, opale et carbonate) **des particules exportées et sédimentées à différentes échelles spatiales et temporelles** dans l'océan Pacifique Sud-Ouest. Il a ainsi été possible de caractériser l'**influence de l'activité hydrothermale** sur l'export et la sédimentation des **métaux traces** ainsi que sur la **biologie**. Nous avons découvert **(1) un décalage de 42 jours** entre la **collecte** des particules à **200 et 1000 m** ; **(2) que la production biologique est liée aux apports hydrothermaux** en surface ; **(3) que l'éruption** du volcan Late'iki a **ensemencé** la couche profonde de l'ensemble du Bassin de Lau en **particules volcaniques** et **(4) la présence d'une source profonde active** sur les fonds océaniques de la **dorsale de Lau**.

Ce travail illustre l'impact de l'hydrothermalisme sur la signature biogéochimique des particules produites le long de l'Arc des Tonga et ouvre de nombreuses perspectives de recherche. L'observation d'une sédimentation non verticale des particules exportées questionne quant aux interprétations des données issues de pièges à sédiments et soulève la nécessité d'adresser l'origine des particules collectées dans l'ensemble des travaux utilisant de tels outils. Le déploiement de lignes dérivantes à proximité des sites hydrothermaux peu profonds a permis de collecter de grandes quantités de matériel d'origine biologique et hydrothermale sur de petites échelles temporelles. Toutefois, il pourrait être également d'un grand intérêt de déployer une ligne fixe à proximité de ces sites, dans le but d'intégrer la (ou l'absence de) variabilité des apports hydrothermaux peu profonds et la réponse de la biologie à ces apports sur une échelle temporelle plus longue. Ces données pourraient par la suite être comparées à celles collectées en SD 12 (piège fixe) et permettraient de tirer des conclusions quant à l'impact de l'hydrothermalisme en termes de concentrations en métaux traces et d'effet sur la biologie à proximité et à distance des sources, sur une échelle annuelle.

L'analyse des sédiments en SD 12 a révélé un fond océanique enrichi en de nombreux métaux traces, dont certains typiques des débris sulfurés retrouvés à proximité des sources hydrothermales. Toutefois, la découverte de sources hydrothermales actives le long de l'Arc de Lau, aujourd'hui rémanent (voir **Box 4**), n'a, à ma connaissance, jamais été évoquée. Les sources actives connues les plus proches sont situées à quelques centaines de kilomètres de ce site, le long du site hydrothermal de l'*Eastern Lau Spreading Center* qui, compte tenu de son éloignement (~160 km), ne peut expliquer le cocktail de métaux observé dans les sédiments à l'extrémité ouest du Bassin de Lau. Il est d'un grand intérêt d'explorer les fonds océaniques à proximité de l'Arc de Lau, notamment en suivant les nombreux traceurs de l'hydrothermalisme, dans le but de confirmer la présence de sources hydrothermales actives le long de la dorsale de Lau et de compléter nos connaissances quant aux sites hydrothermaux prévalents dans la région.

À l'ouest de la gyre Pacifique Sud, les sédiments océaniques ont été carottés en vue d'obtenir une référence pélagique profonde. Ces sédiments ont finalement révélé une signature d'hydrothermalisme vraisemblablement distal. Encore un résultat inattendu qui amène à se questionner quant à l'origine du matériel collecté. La plus vraisemblable des hypothèses serait que ces particules hydrothermales proviennent de l'EPR. Cependant, il est difficile de concevoir que des particules d'origine si lointaine (~5000 km) puissent être aussi grossières (2-16  $\mu\text{m}$ ) et

générer des taux de sédimentation aussi élevés ( $\sim 58 \text{ cm kyr}^{-1}$ ;  $\times 116-580$  par rapport aux argiles pélagiques). En outre, l'enrichissement prononcé en Ra dans les sédiments échantillonnés suggère également une origine hydrothermale plus proche puisqu'une étude de [Kipp et al. \(2018\)](#) sur l'EPR a démontré que le Ra est "rapidement" perdu au cours de la dispersion du panache (à  $\sim 1400 \text{ km}$  de la source). Par ailleurs, des observations à  $2200 \text{ km}$  de la dorsale suggèrent que des sources hydrothermales sont présentes entre l'EPR et l'Arc des Tonga ([Kipp et al., 2018](#) ; [Resing et al., 2015](#)), et possiblement dans la région de la station 8 où de nombreux monts sous-marins existent. Il est ainsi de grand intérêt d'étudier les fonds océaniques à proximité de la station 8, en suivant les anomalies acoustiques et chimiques afin de statuer sur l'existence de potentielles sources qui alimenteraient les sédiments en de nombreux métaux.

Ainsi, bien que mon travail de thèse ait permis d'apporter de nombreuses réponses quant à la biogéochimie du Bassin de Lau, il a également ouvert une multitude de perspectives de recherches dans l'océan Pacifique Sud-Ouest dans des thématiques diverses et variées, incluant les géosciences, l'océanographie physique ou encore la biogéochimie marine. La mise en évidence de cet autre mode de fertilisation naturelle par des fluides hydrothermaux émis à faible profondeur ouvre également la voie à l'exploration des autres arcs volcaniques du globe, ailleurs dans la Ceinture de Feu du Pacifique ou au sein d'autres systèmes océaniques. Ces sites volcaniques sont susceptibles d'abriter des sources hydrothermales peu profondes, qui elles-mêmes pourraient être à l'origine d'une véritable oasis de vie telle que celle observée dans le Bassin de Lau. Cette hypothèse a servi de point de départ à la discussion présentée ci-après. Elle a amené à établir une comparaison entre différents environnements LNLC, en lien avec les apports de fer dissous provenant de sources distinctes, dans l'ultime objectif d'analyser le rôle de cet élément dans le fonctionnement de ces écosystèmes particuliers.



## 2. Hypothèses sur le rôle des apports de fer hydrothermal dans les environnements LNLC

---

*“Give me a half tanker of iron, and I will give you an ice age.”*

Ces propos de John Martin, énoncés en juillet 1988 lors d’une conférence à la *Woods Hole Oceanographic Institution*, étaient centrés sur une théorie connue sous le nom d’hypothèse du fer (Martin, 1990). Cette théorie stipule que d’importantes efflorescences phytoplanctoniques peuvent se produire en ajoutant de petites quantités de fer à certaines régions de l’océan, dites HNLC. L’hypothèse du fer peut aujourd’hui être extrapolée aux environnements LNLC, où le fer, sous réserve d’une disponibilité suffisante en phosphate, peut générer de grandes efflorescences d’organismes diazotrophes. En fournissant de l’azote nouveau à l’environnement, les diazotrophes peuvent permettre le développement ultérieur de phytoplancton non diazotrophe et soutenir une importante productivité biologique. Ces environnements LNLC, auparavant limités en azote, peuvent ainsi devenir limités en phosphate sous l’effet de l’augmentation de la fixation de N<sub>2</sub> (Karl et al., 1997, 2002). Un tel scénario a été observé dans le Bassin de Lau où les concentrations en nutriments (N et P) sont assez faibles en surface, en raison de la prépondérance des diazotrophes consommant le phosphate disponible (Bonnet et al., 2017 ; Moutin et al., 2005, 2008). L’apport de fer dissous par les sources hydrothermales peu profondes dans cette région LNLC génère d’importantes proliférations phytoplanctoniques au même titre que l’a supposé John Martin dans les régions HNLC. Toutefois, d’autres sources de fer océaniques peuvent également soutenir une production phytoplanctonique significative au sein de l’océan pélagique LNLC.

## 2.1. Sources hydrothermales peu profondes : une meilleure efficacité de fertilisation ?

Comme introduit dans le [Chapitre I-2](#), de nombreuses sources peuvent apporter du fer à l'océan LNLC. Certaines de ces sources vont majoritairement influencer les zones côtières ou proches de la lithosphère, notamment les apports de fer en provenance des sédiments, des marges continentales ou des sources hydrothermales profondes ([Tagliabue et al., 2014](#)). Dans les milieux océaniques pélagiques, à distance des côtes continentales, les poussières atmosphériques étaient considérées comme la principale source de fer pour l'océan de surface ([Jickells et al., 2005](#)). Pourtant, mon travail de thèse et les études menées dans le cadre du projet TONGA ont démontré l'implication du fer hydrothermal peu profond à soutenir une activité biologique très importante, menant à une séquestration efficace du carbone dans l'océan profond ([Bonnet et al., en rév.](#)). Par ailleurs, les taux de fixation de N<sub>2</sub> acquis lors de la campagne TONGA illustrent que la fertilisation en fer par les sources hydrothermales peu profondes engendre des taux de fixation parmi les plus élevés des océans du globe, atteignant jusqu'à 2376 μmol N m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> ([Figure VI-2](#) ; [Luo et al., 2012](#) ; [Bonnet, comm. pers., 2022](#)). Cette observation questionne quant à l'efficacité de fertilisation naturelle du fer d'origine hydrothermale au regard des autres sources de fer de l'océan pélagique, notamment les apports atmosphériques et les effets d'île.

L'hydrothermalisme va apporter **en continu** des concentrations en fer dissous directement disponibles pour les communautés, impliquant alors des flux accrus dans la colonne d'eau. Cette solubilité significative du fer dissous dans les panaches hydrothermaux est fonction des mécanismes de stabilisation associés aux ligands organiques, dont l'importance a été démontrée dans de nombreuses études (e.g., [Bennett et al., 2008](#) ; [Resing et al., 2015](#) ; [Sander & Koschinsky, 2011](#)). Combiné aux dynamiques physiques, ce fer stabilisé par les ligands peut ainsi être transporté, dispersé et maintenu sur de grandes échelles spatiales et temporelles ([Fitzsimmons et al., 2014](#) ; [Resing et al., 2015](#) ; [Wu et al., 2011](#)). Par ailleurs, l'activité hydrothermale étant relativement constante sur des échelles de temps millénaires ([Chu et al., 2006](#)) et peu sensible au climat, elle est susceptible de soutenir les écosystèmes océaniques sur le long terme.

*A contrario*, les apports de fer atmosphérique sont sujets à de fréquentes fluctuations de court-terme, dépendant notamment des conditions météorologiques ([Knippertz & Todd, 2012](#) ; [Mahowald et al., 2005](#) ; [Nakamae & Shiotani, 2013](#) ; [Yang et al., 2021](#)) et climatiques



(diminution de 60 % des apports atmosphériques en cas de doublement du CO<sub>2</sub> dans l’atmosphère ; [Mahowald et al., 2009](#)), impactant les écosystèmes dépendant exclusivement de ces apports. Ils sont également plus ponctuels, à la différence des apports ininterrompus en provenance de l’hydrothermalisme. Par ailleurs, bien que cette source soit responsable de la fertilisation de certaines zones LNLC comme l’Atlantique Nord ([Falkowski, 1998](#) ; [Mills et al., 2004](#)), les apports de poussières y déclenchent des taux de fixation un ordre de grandeur inférieur ( $370 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{j}^{-1}$  ; [Fonseca-Batista et al., 2017](#)) à ceux observés dans la zone de l’Arc des Tonga, probablement en raison de la faible solubilité du fer atmosphérique (e.g., [Jickells & Spokes, 2011](#) ; [Bonnet & Guieu, 2004](#)).

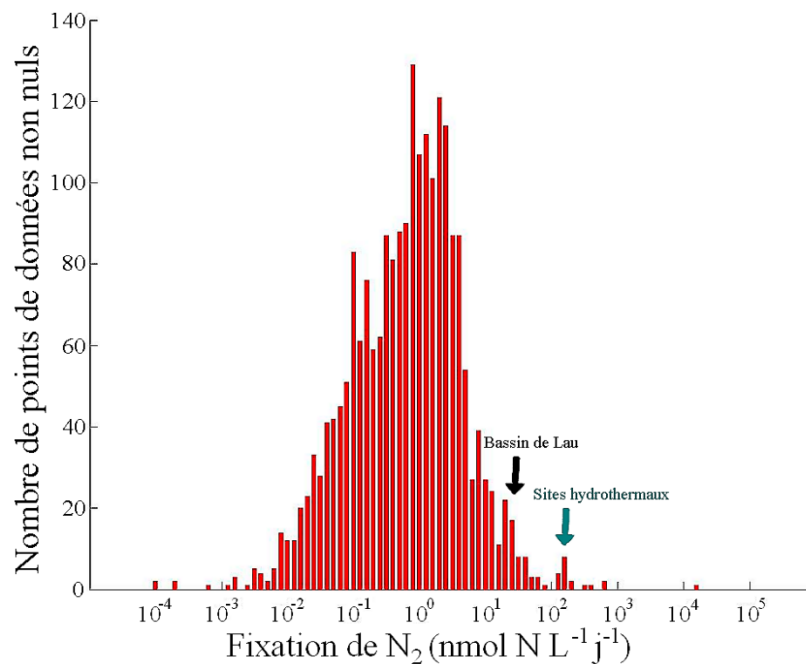


Figure VI-2. Histogramme, en échelle logarithmique, des taux de fixation de N<sub>2</sub> mesurés dans les différents océans du globe. Les données moyennes de fixation de N<sub>2</sub> ([Bonnet, comm. pers., 2022](#)) mesurées dans le Bassin de Lau sont marquées d’une flèche noire, alors que celles mesurées à proximité des sites hydrothermaux étudiés durant la campagne TONGA (i.e., SD 5 et 10) sont marqués d’une flèche verte (modifié d’après [Luo et al., 2012](#)).

Pour finir, [Doty & Oguri \(1956\)](#) ont introduit un concept appelé “effet d’île” (“*Island-mass effect*”), stipulant que les îles, en favorisant des phénomènes d’upwelling ou de ruissellement, libèrent de nombreux nutriments, dont du fer, et déclenchent ainsi d’importantes efflorescences planctoniques. Ce type de fertilisation est la source de récents débats, y compris dans la zone de l’Arc des Tonga. Toutefois, à la différence de l’hydrothermalisme, les effets d’île

sont sensibles au climat (e.g., variations de précipitations ; [GIEC, 2022](#)) et ont un effet plus local, limité à la proximité de l'île ([Messié et al., 2020](#)). Par ailleurs, l'ampleur de la fertilisation va dépendre du type géomorphologique (atoll ou île) et de la pente bathymétrique du site considéré. Par exemple, le plateau des îles Kerguelen a une bathymétrie peu profonde qui constitue un obstacle majeur pour le courant circumpolaire arctique ([Park et al., 2008](#)). Les interactions bathymétrie-plateau entraînent un upwelling du fer profond jusqu'en surface, générant ainsi des efflorescences sur une superficie de 45 000 km<sup>2</sup> ([Blain et al., 2008](#)). Dans le cas des îles de l'océan Pacifique Sud, ces effets sont bien moins marqués, probablement en raison de la présence de nombreux atolls et de la bathymétrie abrupte, déclenchant de petites efflorescences de 8 à 13 km<sup>2</sup> ([Messié et al., 2022](#)). Ces fertilisations naturelles par effet d'île sont donc minimales en comparaison des fertilisations induites par l'hydrothermalisme (360 000 km<sup>2</sup> ; [Bonnet et al., en rév.](#)). Par ailleurs, ces effets d'île sont souvent estimés par le biais des données satellites qui, en raison de la réflectance élevée du fond des récifs, peuvent entraîner des concentrations en chlorophylle-*a* erronées (i.e., surestimées) dans la proximité immédiate de l'île ([Dupouy et al., 2010](#)). Une accumulation importante de particules en surface, susceptible de se produire près des îles, peut également mener à ce type de surestimation. On peut notamment citer l'étude de [Barone et al. \(2022\)](#) dans laquelle la signature optique des cendres volcaniques issues de l'éruption du volcan Hunga Tonga-Hunga Ha'apai a été confondue avec celle de la chlorophylle-*a* ([Whiteside et al., 2023](#)). Au vu des récents débats sur ces fertilisations insulaires, il est d'un grand intérêt d'approfondir cette dernière hypothèse.

Cette argumentation soulève l'efficacité de fertilisation par le fer issu des sources hydrothermales peu profondes, en regard des autres sources de fertilisation naturelles en fer. Il pourrait être d'intérêt de confondre l'efficacité de ces sources par le biais d'expérimentations ou de modélisations, dans des conditions similaires, et de trancher quant à leur impact sur la biologie. Par ailleurs, au vu des amplitudes de fertilisation déclenchées par l'hydrothermalisme peu profond, il est capital d'investiguer l'existence d'autres systèmes océaniques fertilisés par des sources similaires.

## 2.2. Sources hydrothermales peu profondes : une prépondérance à l'échelle du globe ?

Les multiples systèmes volcaniques présents dans les différents océans du globe peuvent héberger des sites hydrothermaux peu profonds et amener d'importantes quantités de fer dissous directement dans la couche photique. Bien que la grande majorité de ces sites volcaniques se trouvent dans le Pacifique, le long de la Ceinture de Feu (**Figure I-5**), on en retrouve dans tous les océans du globe. À chacun de ces systèmes, des volcans sous-marins actifs, dont certains à faible profondeur, ont été identifiés ([Beaulieu & Szafranski, 2020](#) ; [Global Volcanism Program & Venzke, 2022](#)). La question se pose quant à l'existence de sources hydrothermales peu profondes associées à ces sites. La base de données InterRidges ([Beaulieu et al., 2013](#)) recense l'ensemble des sources hydrothermales découvertes à ce jour et regorge d'informations précieuses quant à leur profondeur et au matériel qu'elles libèrent. Elle peut ainsi fournir des indications essentielles sur les sites susceptibles d'apporter du fer dissous dans la couche photique et de fertiliser les communautés de surface (**Tableau VI-1**). Cet inventaire révèle que les sources peu profondes ne sont pas un cas isolé de l'Arc des Tonga mais sont au contraire très répandues dans les différents océans du globe. Par ailleurs, des panaches riches en fer dissous atteignant la couche de surface ont été mesurés à certains de ces sites ; [de Ronde et al., 2007](#)). Les effets de ces apports hydrothermaux sur la biologie n'ont pourtant pas été étudiés dans ces systèmes.

Il convient toutefois de noter que la présence de sources hydrothermales peu profondes ne se traduit pas nécessairement par l'initiation d'un point chaud biologique. En effet, le succès de la fertilisation dépend de multiples facteurs, dont (1) la dynamique nutritive du milieu dans lequel elles se trouvent et (2) la température dans le cas d'un système limité en azote, pour permettre le développement de la diazotrophie (température > 25 °C ; [Breitbarth et al., 2007](#)). Les zones non limitées par le fer, telles que la Méditerranée et certaines régions de l'océan Atlantique, peuvent être exclues puisque ces régions sont initialement limitées par le phosphate (**Figure VI-3**) et les apports hydrothermaux ne permettraient pas de lever cette limitation en P. *A contrario*, dans les zones limitées par le nitrate et ne recevant que peu d'apports atmosphériques, typiquement dans l'hémisphère sud (< 5 % ; [Jickells et al., 2005](#)), ces fertilisations par le fer hydrothermal peuvent créer de véritables oasis de vie. Un cas d'étude intéressant est l'arc de Tabar-Feni (**Figure VI-4**), où des eaux enrichies en DFe et PFe ont été observées dans la couche de surface (~1 et 7 nmol L<sup>-1</sup>,

Tableau VI-1. Ensemble des sites hydrothermaux peu profonds identifiés à ce jour le long des systèmes volcaniques mentionnés en **section 2.2**, d'après la base de données InterRidges (Beaulieu & Szafranski, 2020).

Région	Système volcanique	Profondeur des sources hydrothermales	Apports de fer ?	Références
<b>Anneau de Feu du Pacifique Sud</b>	Tabar-Feni	5-30 m	Oui	Pichler et al., 1999 ; Price & Pichler, 2005
	Nouvelles-Hébrides (Vanuatu)	< 100 m <b>volcan Cioan</b> : 300 m	Oui	Greene & Exon, 1988
	Kermadec	65 et 120 m	Oui	de Ronde et al., 2007
<b>Anneau de Feu du Pacifique Nord</b>	Mariannes	<b>volcan Maug</b> : 55, 80, 145 et 150 m <b>volcan Esmeralda</b> : 50 et 100-300 m <b>volcan East Diamante</b> : 200-400 m <b>volcan Zealandia</b> : 0-200 m <b>volcan Ruby</b> : 100-214 m	Oui	Baker et al., 2008 ; Embley et al., 2007 ; Embley et al., 2004 ; Maruyama et al., 2009
<b>Méditerranée</b>	Îles Éoliennes	100 et 200 m	<i>n.d.</i>	Gamberi et al., 1997 ; Lupton et al., 2011
<b>Océan Indien</b>	Arc de Banda-Sunda	2-250	<i>n.d.</i>	Heikoop et al., 1996 ; Huber et al., 1991 ; Mcconachy et al., 2004
<b>Atlantique Nord</b>	Petites Antilles	< 256 m	Oui	Carey & Sigurdsson, 2007 ; Koschinsky et al., 2007 ; McCarthy et al., 2005
<b>Océan Austral</b>	Détroit de Bransfield	< 100 m	<i>n.d.</i>	Bright et al., 2003 ; Klinkhammer et al., 1996
<b>Océan Arctique</b>	Dorsale de Kolbeinsey	< 110 m <b>site Grimsey</b> : < 400 m	<i>n.d.</i>	Botz et al., 1999 ; Hannington et al., 2001 ; Kuhn et al., 2003 ; Lackschewitz et al., 2006

*Note.* Depuis le début de ce siècle, les découvertes de sources hydrothermales se sont multipliées à un rythme exponentiel et l'intérêt que leur porte la communauté scientifique ne cesse de croître (German et al., 2016 ; Hawkes et al., 2014).

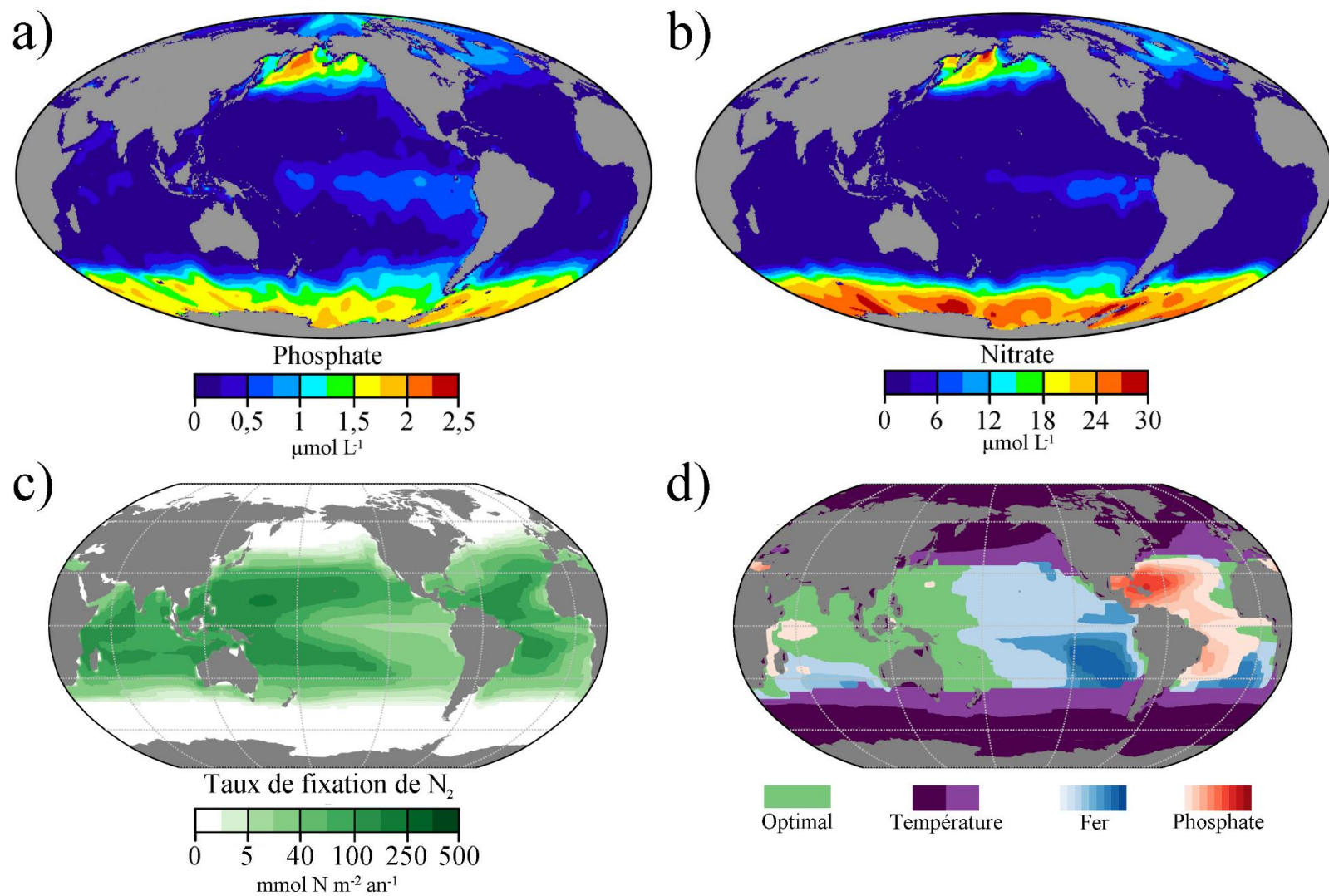


Figure VI-3. (a, b) Concentrations annuelles de  $\text{PO}_4^{3-}$  et de  $\text{NO}_3^-$  issues de la base de données *World Ocean Atlas* (Garcia et al., 2019), (c) taux de fixation de  $\text{N}_2$  modélisé par le *Community Earth System model* (CESM) et (d) patterns de limitation de la croissance des diazotrophes. “Optimal” réfère aux conditions pouvant soutenir la croissance des diazotrophes à plus de 90 % du taux maximal (d’après Behrenfeld et al., 2009 et Wang et al., 2019).

respectivement ; Labatut et al., 2014 ; Slemons et al., 2010). Ces enrichissements en fer auraient une origine fluviale, en provenance du Sepik, mais aussi hydrothermale, révélée par leur faible signature isotopique. Bien qu'il ait été suggéré que ce fer provienne d'événements hydrothermaux profonds (> 1000 m), atteignant la couche de surface par upwelling (Chen et al., 2019 ; Slemons et al., 2010), de nombreux sites peu profonds (< 30 m) existent sur l'arc de Tabar-Feni, tels que les sites *Luise Harbour* et *Waramung* où ont été observées des émanations enrichies en fer (jusqu'à 29  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  ; Pichler et al., 1999 ; Price & Pichler, 2005). Bien que l'absorption biologique de fer en surface ait été suggérée (Labatut et al., 2014 ; Slemons et al., 2010), l'effet fertilisant de ces apports, possiblement d'origine hydrothermale peu profonde, a rarement été évoqué. Des processus de diazotrophie sont très susceptibles de s'y développer, comme en témoigne la **Figure VI-3**, notamment en raison des températures élevées (> 25 °C pendant l'été austral), de l'absence de nitrates, des apports de fer mais également de phosphate en provenance du SEC. Une étude approfondie de la zone est ainsi requise pour confirmer la présence d'apports hydrothermaux peu profonds, notamment par le suivi des traceurs de l'hydrothermalisme, ainsi que pour caractériser leurs effets éventuels sur la biologie.

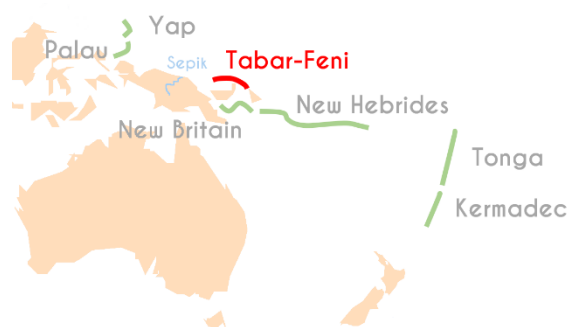


Figure VI-4. Carte illustrant la position de l'arc volcanique de Tabar-Feni dans l'océan Pacifique Sud.

La présence de sources hydrothermales peu profondes dans l'océan Austral (**Tableau VI-1**) est également d'une grande importance, puisque cette zone HNLC est uniquement limitée par le fer (**Figure VI-3**). Les apports hydrothermaux peu profonds pourraient y déclencher d'importantes efflorescences phytoplanctoniques, au même titre que les apports de fer hydrothermaux profonds atteignant la surface par le biais des upwellings (Ardyna et al., 2019). Pourtant, la glace de mer et/ou les marges continentales sont à ce jour considérées comme les principales sources de fer de ces milieux (Ardyna et al., 2017 ; Arrigo et al., 2008). Une reconsidération des sources impactant ces zones HNLC doit donc être envisagée.



### 3. Vers une réévaluation de l'impact des sources hydrothermales à l'échelle du globe ?

---

Jusqu'à récemment, la seule source significative de fer considérée dans l'océan pélagique était le dépôt de poussières atmosphériques (Jickells et al., 2005). Pourtant, grâce aux efforts de la communauté GEOTRACES, la compréhension du rôle de l'hydrothermalisme dans le cycle du fer océanique a sensiblement évolué et les sources hydrothermales ont finalement été considérées pour leur potentiel fertilisant. En effet, les simulations ont démontré que les mesures *in-situ* de fer dissous n'étaient reproduites que lorsque le fer hydrothermal était inclus dans les modèles (Tagliabue & Resing, 2016). Toutefois, les sources hydrothermales peu profondes sont généralement ignorées dans ces modèles, bien qu'elles puissent impacter significativement les flux totaux de fer vers l'océan. Ce défaut peut limiter considérablement l'ampleur et l'étendue des concentrations simulées dans la couche de surface et donc l'impact sur la fixation du carbone. Par exemple, des simulations de Tagliabue et al. (2010) modélisant les anomalies de fer hydrothermal intégrées sur 500 ans ont mené à la conclusion que les concentrations de fer dissous en surface (moyennées entre 0 et 100 m) ne sont que faiblement impactées par l'hydrothermalisme. Toutefois, rares sont les sources peu profondes (< 1000 m) qui y ont été considérées (seuls quatre sites sur la centaine intégrés au modèle sont peu profonds : Charlou et al., 2000 ; Fourre et al., 2006 ; Jean-Baptiste et al., 1998 ; Massoth et al., 2007). Il est ainsi crucial d'inclure, au sein des futurs modèles couplés physique-biogéochimie, les flux de fer hydrothermaux en provenance des nombreuses sources peu profondes de l'océan afin d'évaluer la capacité des modèles à reproduire les dynamiques de fer associées à ces systèmes et leur effet sur la séquestration du carbone dans l'océan profond. Le système d'arc volcanique visé par le projet TONGA fournit, par ailleurs, une opportunité unique à cette fin.







# Références bibliographiques

Lever de soleil durant la campagne TONGA



*“ Quelque part, quelque chose d’incroyable attend d’être connu.”*

**Carl Sagan**



- Abadie, C., Lacan, F., Radic, A., Pradoux, C., & Poitrasson, F. (2017). Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *114*(5), 858-863. <https://doi.org/10.1073/pnas.1603107114>
- Ahner, B. A., Lee, J. G., Price, N. M., & Morel, F. M. M. (1998). Phytochelatin concentrations in the equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *45*(11), 1779-1796. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(98\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(98)00043-0)
- Ahner, B. A., & Morel, F. M. M. (1995). Phytochelatin production in marine algae. 2. Induction by various metals. *Limnology and Oceanography*, *40*(4), 658-665. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.4.0658>
- Ahner, B. A., Price, N. M., & Morel, F. M. (1994). Phytochelatin production by marine phytoplankton at low free metal ion concentrations: Laboratory studies and field data from Massachusetts Bay. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *91*(18), 8433-8436. <https://doi.org/10.1073/pnas.91.18.8433>
- Aiken, G. R. (2014). Fluorescence and dissolved organic matter: A chemist's perspective. In *Aquatic organic matter fluorescence*. Edited by P.G. Coble, J. Lead, A. Baker, D.M. Reynolds, R.G.M. Spencer (1<sup>re</sup> éd., p. 35-74). Cambridge Environmental Chemistry Series, Cambridge University Press, New York, NY, USA. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139045452>
- Ain Zainuddin, N., Azwan Raja Mamat, T., Imam Maarof, H., Wahidah Puasa, S., & Rohana Mohd Yatim, S. (2019). Removal of Nickel, Zinc and Copper from Plating Process Industrial Raw Effluent Via Hydroxide Precipitation Versus Sulphide Precipitation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *551*(1), 012122. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/551/1/012122>
- Almirón, J., Vargas, M., Tupayachy-Quispe, D., Duquesne, S., Roudet, F., & Silva-Vela, A. (2021). Influence of the Process of Synthesis of Zeolites from Volcanic Ash in Its Synergistic Action as a Flame-Retardant for Polypropylene Composites. *Buildings*, *12*(1), 24. <https://doi.org/10.3390/buildings12010024>
- Aminot, A., & Kérouel, R. (2004). *Hydrologie des écosystèmes marins : Paramètres et analyses*. Ifremer ; Diffusion, INRA éditions.
- Anderson, D. M., & Morel, F. M. M. (1978). Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*: Cooper sensitivity. *Limnology and Oceanography*, *23*(2), 283-295. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.2.0283>
- Anderson, L. A., & Sarmiento, J. L. (1994). Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles*, *8*(1), 65-80. <https://doi.org/10.1029/93GB03318>
- Anderson, M. O., Norris-Julseth, C., Rubin, K. H., Haase, K., Hannington, M. D., Baxter, A. T., & Stewart, M. S. (2021). Geologic and Structural Evolution of the NE Lau Basin, Tonga: Morphotectonic Analysis and Classification of Structures Using Shallow Seismicity. *Frontiers in Earth Science*, *9*, 665185. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.665185>
- Arakawa, A., & Lamb, V. R. (1977). Computational Design of the Basic Dynamical Processes of the UCLA General Circulation Model. In *Methods in Computational Physics: Advances in Research and Applications* (Vol. 17, p. 173-265). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-460817-7.50009-4>
- Ardyna, M., Claustre, H., Sallée, J.-B., D'Ovidio, F., Gentili, B., van Dijken, G., D'Ortenzio, F., & Arrigo, K. R. (2017). Delineating environmental control of phytoplankton biomass and phenology in the Southern Ocean: Phytoplankton Dynamics in the SO. *Geophysical Research Letters*, *44*(10), 5016-5024. <https://doi.org/10.1002/2016GL072428>
- Ardyna, M., Lacour, L., Sergi, S., d'Ovidio, F., Sallée, J.-B., Rembauville, M., Blain, S., Tagliabue, A., Schlitzer, R., Jeandel, C., Arrigo, K. R., & Claustre, H. (2019). Hydrothermal vents trigger massive phytoplankton blooms in the Southern Ocean. *Nature Communications*, *10*(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09973-6>
- Armbruster, D. A., & Pry, T. (2008). Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. *The Clinical Biochemist. Reviews*, *29 Suppl 1*, S49-52.
- Arndt, N. (2011). White Smoker. In M. Gargaud, R. Amils, J. C. Quintanilla, H. J. Cleaves, W. M. Irvine, D. L. Pinti, & M. Viso (Éds.), *Encyclopedia of Astrobiology* (p. 1779-1779). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4\\_1691](https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_1691)

- Arrigo, K. R., van Dijken, G. L., & Bushinsky, S. (2008). Primary production in the Southern Ocean, 1997–2006. *Journal of Geophysical Research*, *113*(C8), C08004. <https://doi.org/10.1029/2007JC004551>
- Artigue, L., Lacan, F., van Gennip, S., Lohan, M. C., Wyatt, N. J., Woodward, E. M. S., Mahaffey, C., Hopkins, J., & Drillet, Y. (2020). Water mass analysis along 22 °N in the subtropical North Atlantic for the JC150 cruise (GEOTRACES, GApr08). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *158*, 103230. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2020.103230>
- Azeh Engwa, G., Udoka Ferdinand, P., Nweke Nwalo, F., & N. Unachukwu, M. (2019). Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. In O. Karcioğlu & B. Arslan (Éds.), *Poisoning in the Modern World—New Tricks for an Old Dog?* IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82511>
- Bailey, D. K. (1993). Carbonate magmas. *Journal of the Geological Society*, *150*(4), 637-651. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.150.4.0637>
- Baker, A. R., & Croot, P. L. (2010). Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater. *Marine Chemistry*, *120*(1-4), 4-13. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.09.003>
- Baker, C. A., Estapa, M. L., Iversen, M., Lampitt, R., & Buesseler, K. (2020). Are all sediment traps created equal? An intercomparison study of carbon export methodologies at the PAP-SO site. *Progress in Oceanography*, *184*, 102317. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2020.102317>
- Baker, E. T., Embley, R. W., Walker, S. L., Resing, J. A., Lupton, J. E., Nakamura, K., de Ronde, C. E. J., & Massoth, G. J. (2008). Hydrothermal activity and volcano distribution along the Mariana arc. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *113*(B8). <https://doi.org/10.1029/2007JB005423>
- Baker, E. T., Massoth, G. J., Nakamura, K., Embley, R. W., de Ronde, C. E. J., & Arculus, R. J. (2005a). Hydrothermal activity on near-arc sections of back-arc ridges: Results from the Mariana Trough and Lau Basin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *6*(9). <https://doi.org/10.1029/2005GC000948>
- Baker, E. T., Walker, S. L., Massoth, G. J., & Resing, J. A. (2019). The NE Lau Basin: Widespread and Abundant Hydrothermal Venting in the Back-Arc Region Behind a Superfast Subduction Zone. *Frontiers in Marine Science*, *6*, 382. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00382>
- Balistrieri, L., Brewer, P. G., & Murray, J. W. (1981). Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, *28*(2), 101-121. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(81\)90085-6](https://doi.org/10.1016/0198-0149(81)90085-6)
- Barbeau, K., Rue, E. L., Trick, C. G., Bruland, K. W., & Butler, A. (2003). Photochemical reactivity of siderophores produced by marine heterotrophic bacteria and cyanobacteria based on characteristic Fe(III) binding groups. *Limnology and Oceanography*, *48*(3), 1069-1078. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.3.1069>
- Bardintzeff, J.-M., & McBirney, A. R. (2000). *Volcanology* (2nd ed). Jones and Bartlett.
- Barni, F., Lewis, S. W., Berti, A., Miskelly, G. M., & Lago, G. (2007). Forensic application of the luminol reaction as a presumptive test for latent blood detection. *Talanta*, *72*(3), 896-913. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.045>
- Barnier, B., Madec, G., Penduff, T., Molines, J.-M., Treguier, A.-M., Le Sommer, J., Beckmann, A., Biastoch, A., Böning, C., Dengg, J., Derval, C., Durand, E., Gulev, S., Remy, E., Talandier, C., Theetten, S., Maltrud, M., McClean, J., & De Cuevas, B. (2006). Impact of partial steps and momentum advection schemes in a global ocean circulation model at eddy-permitting resolution. *Ocean Dynamics*, *56*(5-6), 543-567. <https://doi.org/10.1007/s10236-006-0082-1>
- Barone, B., Letelier, R. M., Rubin, K. H., & Karl, D. M. (2022). Satellite Detection of a Massive Phytoplankton Bloom Following the 2022 Submarine Eruption of the Hunga Tonga-Hunga Ha'apai Volcano. *Geophysical Research Letters*, *49*(17). <https://doi.org/10.1029/2022GL099293>
- Barrett, T. J., Jarvis, I., Hannington, M. D., & Thirlwall, M. F. (2021). Chemical characteristics of modern deep-sea metalliferous sediments in closed versus open basins, with emphasis on rare-earth elements and Nd isotopes. *Earth-Science Reviews*, *222*, 103801. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103801>
- Baumberger, T., Lilley, M. D., Lupton, J. E., Baker, E. T., Resing, J. A., Buck, N. J., Walker, S. L., & Früh-Green, G. L. (2020). Dissolved Gas and Metal Composition of Hydrothermal Plumes From a 2008 Submarine

- Eruption on the Northeast Lau Spreading Center. *Frontiers in Marine Science*, 7, 171. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00171>
- Baumberger, T., Lilley, M. D., Resing, J. A., Lupton, J. E., Baker, E. T., Butterfield, D. A., Olson, E. J., & Fröh-Green, G. L. (2014). Understanding a submarine eruption through time series hydrothermal plume sampling of dissolved and particulate constituents: West Mata, 2008-2012. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(12), 4631-4650. <https://doi.org/10.1002/2014GC005460>
- Beaulieu, S. E., Baker, E. T., German, C. R., & Maffei, A. (2013). An authoritative global database for active submarine hydrothermal vent fields: Global Vent Database. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(11), 4892-4905. <https://doi.org/10.1002/2013GC004998>
- Beaulieu, S. E., & Szafranski, K. M. (2020). *InterRidge Global Database of Active Submarine Hydrothermal Vent Fields Version 3.4*. PANGAEA - Data Publisher for Earth & Environmental Science. <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.917894>
- Beghoura, H., Gorgues, T., Aumont, O., Planquette, H. F., Tagliabue, A., & Auger, P. -A. (2019). Impact of Inorganic Particles of Sedimentary Origin on Global Dissolved Iron and Phytoplankton Distribution. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(12), 8626-8646. <https://doi.org/10.1029/2019JC015119>
- Behrenfeld, M. J., & Milligan, A. J. (2013). Photophysiological Expressions of Iron Stress in Phytoplankton. *Annual Review of Marine Science*, 5(1), 217-246. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121211-172356>
- Behrenfeld, M. J., Westberry, T. K., Boss, E. S., O'Malley, R. T., Siegel, D. A., Wiggert, J. D., Franz, B. A., McClain, C. R., Feldman, G. C., Doney, S. C., Moore, J. K., Dall'Olmo, G., Milligan, A. J., Lima, I., & Mahowald, N. (2009). Satellite-detected fluorescence reveals global physiology of ocean phytoplankton.
- Benavides, M., Berthelot, H., Duhamel, S., Raimbault, P., & Bonnet, S. (2017). Dissolved organic matter uptake by *Trichodesmium* in the Southwest Pacific. *Scientific Reports*, 7(1), 41315. <https://doi.org/10.1038/srep41315>
- Bennett, S. A., Achterberg, E. P., Connelly, D. P., Statham, P. J., Fones, G. R., & German, C. R. (2008). The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3-4), 157-167. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.01.048>
- Berger, W. H., Smetacek, V., & Wefer, G. (1989). Ocean productivity and paleoproductivity—An overview. In *Productivity of the Oceans present and past* (Vol. 44, p. 1-34). Wiley.
- Bergquist, B. A., & Boyle, E. A. (2006). Dissolved iron in the tropical and subtropical Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1). <https://doi.org/10.1029/2005GB002505>
- Berman-Frank, I., Cullen, J. T., Shaked, Y., Sherrell, R. M., & Falkowski, P. G. (2001). Iron availability, cellular iron quotas, and nitrogen fixation in *Trichodesmium*. *Limnology and Oceanography*, 46(6), 1249-1260. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.6.1249>
- Berthelot, H., Bonnet, S., Grosso, O., Cornet, V., & Barani, A. (2016). Transfer of diazotroph-derived nitrogen towards non-diazotrophic planktonic communities: A comparative study between *Trichodesmium erythraeum*, *Crocospaera watsonii* and *Cyanothece* sp. *Biogeosciences*, 13(13), 4005-4021. <https://doi.org/10.5194/bg-13-4005-2016>
- Bischoff, J. L., & Seyfried, W. E. (1978). Hydrothermal chemistry of seawater from 25 degrees to 350 degrees C. *American Journal of Science*, 278(6), 838-860. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.6.838>
- Bishop, J. K. B., Wood, T. J., Davis, R. E., & Sherman, J. T. (2004). Robotic Observations of Enhanced Carbon Biomass and Export at 55°S During SOFeX. *Science*, 304(5669), 417-420. <https://doi.org/10.1126/science.1087717>
- Black, E. E., Kienast, S. S., Lemaitre, N., Lam, P. J., Anderson, R. F., Planquette, H., Planchon, F., & Buesseler, K. O. (2020). Ironing Out Fe Residence Time in the Dynamic Upper Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 34(9). <https://doi.org/10.1029/2020GB006592>
- Blain, S., Bonnet, S., & Guieu, C. (2008). Dissolved iron distribution in the tropical and subtropical South Eastern Pacific. *Biogeosciences*, 5(1), 269-280. <https://doi.org/10.5194/bg-5-269-2008>

- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., ... Wagener, T. (2007). Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature*, *446*(7139), 1070-1074. <https://doi.org/10.1038/nature05700>
- Blanke, B., Ahran, M., Madec, G., & Roche, S. (1999). Warm water paths in the equatorial Atlantic as diagnosed with a general circulation model. *Journal of Physical Oceanography*, *29*, 2753-2768.
- Blanke, B., & Raynaud, S. (1997). Kinematics of the Pacific Equatorial Undercurrent: An Eulerian and Lagrangian Approach from GCM Results. *Journal of Physical Oceanography*, *27*, 1038-1053.
- Bodungen, B. V., Wunsch, M., & Fürderer, H. (2013). Sampling and Analysis of Suspended and Sinking Particles in the Northern North Atlantic. In D. C. Hurd & D. W. Spencer (Éds.), *Geophysical Monograph Series* (p. 47-56). American Geophysical Union. <https://doi.org/10.1029/GM063p0047>
- Bonnet, S., Benavides, M., Le Moigne, F. A. C., Camps, M., Torremocha, A., Grosso, O., Dimier, C., Spungin, D., Berman-Frank, I., Garczarek, L., & Cornejo-Castillo, F. M. (2023). Diazotrophs are overlooked contributors to carbon and nitrogen export to the deep ocean. *The ISME Journal*, *17*(1), 47-58. <https://doi.org/10.1038/s41396-022-01319-3>
- Bonnet, S., Caffin, M., Berthelot, H., Grosso, O., Benavides, M., Helias-Nunige, S., Guieu, C., Stenegren, M., & Foster, R. A. (2018). In-depth characterization of diazotroph activity across the western tropical South Pacific hotspot of N<sub>2</sub> fixation (OUTPACE cruise). *Biogeosciences*, *15*(13), 4215-4232. <https://doi.org/10.5194/bg-15-4215-2018>
- Bonnet, S., Caffin, M., Berthelot, H., & Moutin, T. (2017). Hot spot of N<sub>2</sub> fixation in the western tropical South Pacific pleads for a spatial decoupling between N<sub>2</sub> fixation and denitrification. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *114*(14), E2800-E2801. <https://doi.org/10.1073/pnas.1619514114>
- Bonnet, S., & Guieu, C. (2004). Dissolution of atmospheric iron in seawater. *Geophysical Research Letters*, *31*(3), L03303. <https://doi.org/10.1029/2003GL018423>
- Bonnet, S., Guieu, C., Bruyant, F., Prášil, O., Van Wambeke, F., Raimbault, P., Moutin, T., Grob, C., Gorbunov, M. Y., Zehr, J. P., Masquelier, S. M., Garczarek, L., & Claustre, H. (2008). Nutrient limitation of primary productivity in the Southeast Pacific (BIOCOPE cruise). *Biogeosciences*, *5*(1), 215-225. <https://doi.org/10.5194/bg-5-215-2008>
- Bonnet, S., Guieu, C., Taillandier, V., Boulart, C., Bouruet-Aubertot, P., Gazeau, F., Bressac, M., Knapp, A. N., Cuypers, Y., González-Santana, D., Forrer, H. J., Grisoni, J.-M., Grosso, O., Habasque, J., Jardin-Camps, M., Leblond, N., Le Moigne, F., Lebourges-Dhaussy, A., Lory, C., ... Tilliette, C. (in rev.). Natural iron fertilization by shallow hydrothermal sources fuels diazotroph blooms in the Ocean. *Science*.
- Bostock, H. C., Sutton, P. J., Williams, M. J. M., & Opdyke, B. N. (2013). Reviewing the circulation and mixing of Antarctic Intermediate Water in the South Pacific using evidence from geochemical tracers and Argo float trajectories. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *73*, 84-98. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2012.11.007>
- Boström, K., & Peterson, M. N. A. (1969). The origin of aluminum-poor ferromanganoan sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise. *Marine Geology*, *7*(5), 427-447. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(69\)90016-4](https://doi.org/10.1016/0025-3227(69)90016-4)
- Boström, K., Peterson, M. N. A., Joensuu, O., & Fisher, D. E. (1969). Aluminum-poor ferromanganoan sediments on active oceanic ridges. *Journal of Geophysical Research*, *74*(12), 3261-3270. <https://doi.org/10.1029/JB074i012p03261>
- Botz, R., Winckler, G., Bayer, R., Schmitt, M., Schmidt, M., Garbe-Schönberg, D., Stoffers, P., & Kristjansson, J. K. (1999). Origin of trace gases in submarine hydrothermal vents of the Kolbeinsey Ridge, north Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, *171*(1), 83-93. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00128-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00128-4)
- Bowie, A. R., Achterberg, E. P., Mantoura, R. F. C., & Worsfold, P. J. (1998). Determination of sub-nanomolar levels of iron in seawater using flow injection with chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta*, *361*(3), 189-200. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00015-4)



- Boyd, P. W. (2002). Environmental factors controlling phytoplankton processes in the Southern Ocean. *Journal of Phycology*, 38(5), 844-861. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2002.t01-1-01203.x>
- Boyd, P. W., Iribarren, E., Sander, S. G., Hunter, K. A., & Jackson, G. A. (2010). Remineralization of upper ocean particles: Implications for iron biogeochemistry. *Limnology and Oceanography*, 55(3), 1271-1288. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.3.1271>
- Boyd, P. W., & Trull, T. W. (2007). Understanding the export of biogenic particles in oceanic waters: Is there consensus? *Progress in Oceanography*, 72(4), 276-312. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2006.10.007>
- Boye, M., Nishioka, J., Croot, P., Laan, P., Timmermans, K. R., Strass, V. H., Takeda, S., & de Baar, H. J. W. (2010). Significant portion of dissolved organic Fe complexes in fact is Fe colloids. *Marine Chemistry*, 122(1-4), 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.09.001>
- Boyer, T., Garcia, H., Locarnini, R., Zweng, M., Mishonov, A., Reagan, J., Weathers, K., Baranova, O., Seidov, D., & Smolyar, I. (2018). *World Ocean Atlas 2018. NOAA National Centers for Environmental Information. Dataset*. <https://www.ncei.noaa.gov/archive/accession/NCEI-WOA18>
- Brand, L. E., Sunda, W. G., & Guillard, R. R. L. (1986). Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 96(3), 225-250. [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(86\)90205-4](https://doi.org/10.1016/0022-0981(86)90205-4)
- Breitbarth, E., Oschlies, A., & LaRoche, J. (2007). Physiological constraints on the global distribution of *Trichodesmium* – effect of temperature on diazotrophy. *Biogeosciences*, 4(1), 53-61. <https://doi.org/10.5194/bg-4-53-2007>
- Bressac, M., Guieu, C., Ellwood, M. J., Tagliabue, A., Wagener, T., Laurenceau-Cornec, E. C., Whitby, H., Sarthou, G., & Boyd, P. W. (2019). Resupply of mesopelagic dissolved iron controlled by particulate iron composition. *Nature Geoscience*, 6(12), 995-1000. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0476-6>
- Bright, M., Arndt, C., Keckeis, H., & Felbeck, H. (2003). A temperature-tolerant interstitial worm with associated epibiotic bacteria from the shallow water fumaroles of Deception Island, Antarctica. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 50(10-11), 1859-1871. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(03\)00095-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(03)00095-X)
- Bristow, L. A., Mohr, W., Ahmerkamp, S., & Kuypers, M. M. M. (2017). Nutrients that limit growth in the ocean. *Current Biology*, 27(11), R474-R478. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.03.030>
- Broecker, W. S. (1974). “NO”, a conservative water-mass tracer. *Earth and Planetary Science Letters*, 23(1), 100-107. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(74\)90036-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(74)90036-3)
- Brown, A. C., & Gordon, A. S. (2001). Production of a Novel Copper-Binding Ligand by Marine Synechococcus (Cyanobacteria) in Response to Toxic Concentrations of Copper. *Virginia Journal of Science*, 52(4). <https://doi.org/10.25778/3Z1J-A974>
- Browning, T. J., Achterberg, E. P., Yong, J. C., Rapp, I., Utermann, C., Engel, A., & Moore, C. M. (2017). Iron limitation of microbial phosphorus acquisition in the tropical North Atlantic. *Nature Communications*, 8(1), 15465. <https://doi.org/10.1038/ncomms15465>
- Bruland, K. W., Franks, R. P., Knauer, G. A., & Martin, J. H. (1979). Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 105, 233-245. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)83754-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83754-5)
- Bruland, K. W., & Lohan, M. C. (2006). 02. Controls of trace metals in seawater. In *Treatise on Geochemistry* (Vol. 6, p. 23-47).
- Brzezinski, M. A., & Nelson, D. M. (1995). The annual silica cycle in the Sargasso Sea near Bermuda. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(7), 1215-1237. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)93592-3](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)93592-3)
- Buchwalter, B., & Cain, D. (2005). *Species-specific responses to environmental contaminants: A case for comparative physiology*. SETAC Globe.



- Buck, N. J., Resing, J. A., Baker, E. T., & Lupton, J. E. (2018). Chemical Fluxes From a Recently Erupted Shallow Submarine Volcano on the Mariana Arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *19*(5), 1660-1673. <https://doi.org/10.1029/2018GC007470>
- Buckberry, L. D., & Teesdale-Spittle, P. H. (1996). Sulfur—Hydrogen Compounds. In *Biological interactions of sulfur compounds* (1st Edition, p. 32). Taylor & Francis.
- Buesseler, K. O., Antia, A. N., Chen, M., Fowler, S. W., Gardner, W. D., Gustafsson, O., Harada, K., Michaels, A. F., Rutgers van der Loeff, M., Sarin, M., Steinberg, D. K., & Trull, T. (2007). An assessment of the use of sediment traps for estimating upper ocean particle fluxes. *Journal of Marine Research*, *65*(3), 345-416. <https://doi.org/10.1357/002224007781567621>
- Butman, C. A. (1986). Sediment trap biases in turbulent flows: Results from a laboratory flume study. *Journal of Marine Research*, *44*(3), 645-693. <https://doi.org/10.1357/002224086788403051>
- Caffin, M., Moutin, T., Foster, R. A., Bouruet-Aubertot, P., Doglioli, A. M., Berthelot, H., Guieu, C., Grosso, O., Helias-Nunige, S., Leblond, N., Gimenez, A., Petrenko, A. A., de Verneil, A., & Bonnet, S. (2018). N<sub>2</sub> fixation as a dominant new N source in the western tropical South Pacific Ocean (OUTPACE cruise). *Biogeosciences*, *15*(8), 2565-2585. <https://doi.org/10.5194/bg-15-2565-2018>
- Campbell, L., Carpenter, E., Montoya, J. P., Kustka, A., & Capone, D. G. (2005). Picoplankton community structure within and outside a *Trichodesmium* bloom in the southwestern Pacific Ocean. *Vie et Milieu*, *55*(3), 185-195.
- Carey, S., & Sigurdsson, H. (2007). Exploring Submarine Arc Volcanoes. *Oceanography*, *20*(4), 80-89.
- Carpenter, E. J., & Capone, D. G. (1992). Nitrogen Fixation in *Trichodesmium* Blooms. In E. J. Carpenter, D. G. Capone, & J. G. Rueter (Éds.), *Marine Pelagic Cyanobacteria: Trichodesmium and other Diazotrophs* (p. 211-217). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-015-7977-3\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-015-7977-3_13)
- Cave, R. (2002). *A Geochemical Study of Hydrothermal Signals in Marine Sediments: The Rainbow Hydro thermal Area, 36 degrees on the Mid-Atlantic Ridge* [PhD Thesis].
- Cave, R. R., German, C. R., Thomson, J., & Nesbitt, R. W. (2002). Fluxes to sediments underlying the Rainbow hydrothermal plume at 36°14'N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *66*(11), 1905-1923. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00823-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00823-2)
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., Dapoigny, A., & Stievenard, M. (2000). Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology*, *171*(1-2), 49-75. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00244-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00244-8)
- Chavagnac, V., German, C. R., Milton, J. A., & Palmer, M. R. (2005). Sources of REE in sediment cores from the Rainbow vent site (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, *216*(3-4), 329-352. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.015>
- Chavagnac, V., German, C. R., & Taylor, R. N. (2008). Global environmental effects of large volcanic eruptions on ocean chemistry: Evidence from “hydrothermal” sediments (ODP Leg 185, Site 1149B). *Journal of Geophysical Research*, *113*(B6), B06201. <https://doi.org/10.1029/2007JB005333>
- Chen, M., Lu, Y., Jiao, N., Tian, J., Kao, S., & Zhang, Y. (2019). Biogeographic drivers of diazotrophs in the western Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, *64*(3), 1403-1421. <https://doi.org/10.1002/lno.11123>
- Chen, W. B., Smith, D. S., & Guéguen, C. (2013). Influence of water chemistry and dissolved organic matter (DOM) molecular size on copper and mercury binding determined by multi-response fluorescence quenching. *Chemosphere*, *92*(4), 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.075>
- Chever, F., Sarthou, G., Bucciarelli, E., Blain, S., & Bowie, A. R. (2010). An iron budget during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Islands, Southern Ocean). *Biogeosciences*, *7*(2), 455-468. <https://doi.org/10.5194/bg-7-455-2010>
- Chu, N., Johnson, C., Beard, B., German, C., Nesbitt, R., Frank, M., Bohn, M., Kubik, P., Usui, A., & Graham, I. (2006). Evidence for hydrothermal venting in Fe isotope compositions of the deep Pacific Ocean through time. *Earth and Planetary Science Letters*, *245*(1-2), 202-217. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.02.043>

- Clarke, W. B., Beg, M. A., & Craig, H. (1969). Excess  $^3\text{He}$  in the sea: Evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters*, 6(3), 213-220. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(69\)90093-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(69)90093-4)
- Claustre, H., Sciandra, A., & Vaultot, D. (2008). Introduction to the special section bio-optical and biogeochemical conditions in the South East Pacific in late 2004: The BIOSOPE program. *Biogeosciences*, 5(3), 679-691. <https://doi.org/10.5194/bg-5-679-2008>
- Cobbett, C. S. (2000). Phytochelatins and Their Roles in Heavy Metal Detoxification. *Plant Physiology*, 123(3), 825-832. <https://doi.org/10.1104/pp.123.3.825>
- Coble, P. G. (2007). Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color. *Chemical Reviews*, 107(2), 402-418. <https://doi.org/10.1021/cr050350+>
- Cohen, N. R., Noble, A. E., Moran, D. M., McIlvin, M. R., Goepfert, T. J., Hawco, N. J., German, C. R., Horner, T. J., Lamborg, C. H., McCrow, J. P., Allen, A. E., & Saito, M. A. (2021). *Hydrothermal trace metal release and microbial metabolism in the Northeast Lau Basin of the south Pacific Ocean* [Preprint]. Biogeochemistry: Environmental Microbiology. <https://doi.org/10.5194/bg-2021-96>
- Colín-García, M. (2016). Hydrothermal vents and prebiotic chemistry: A review. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 68(3), 599-620. <https://doi.org/10.18268/BSGM2016v68n3a13>
- Coppellotti, O. (1989). Glutathione, cysteine and acid-soluble thiol levels in *Euglena gracilis* cells exposed to copper and cadmium. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology*, 94(1), 35-40. [https://doi.org/10.1016/0742-8413\(89\)90140-0](https://doi.org/10.1016/0742-8413(89)90140-0)
- Corbett, C. (2007). *Colored dissolved organic matter (CDOM) workshop summary report* [Workshop].
- Cotte, L. (2017). *Devenir des éléments métalliques en milieu hydrothermal profond : Partition dissous-particulaire effective et spéciation dans le mélange fluide hydrothermal-eau de mer précoce*. Université de Bretagne Occidentale.
- Craig, H., & Lupton, J. E. (1981). Helium-3 and mantle volatiles in the ocean and the ocean crust. In C. E. Emiliani (Éd.), *The Sea, V. 7, the Oceanic Lithosphere* (p. 391-428). Wiley.
- Cronan, D. S. (1972). The Mid-Atlantic Ridge near 45 °N, XVII: Al, As, Hg, and Mn in Ferruginous Sediments from the Median Valley. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 9(3), 319-323. <https://doi.org/10.1139/e72-025>
- Croot, P. L., Moffett, J. W., & Brand, L. E. (2000). Production of extracellular Cu complexing ligands by eucaryotic phytoplankton in response to Cu stress. *Limnology and Oceanography*, 45(3), 619-627. <https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.3.0619>
- Cutter, G., Casciotti, K., Croot, P., Geibert, W., Heimbürger, L.-E., Lohan, M., Planquette, H., & Van De Flierdt, T. (2017). *Sampling and Sample-handling Protocols for GEOTRACES Cruises. Version 3, August 2017*. [139pp. & Appendices]. GEOTRACES International Project Office. <https://doi.org/10.25607/OBP-2>
- DalCorso, G. (2012). Heavy Metal Toxicity in Plants. In A. Furini (Éd.), *Plants and Heavy Metals* (p. 1-25). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4441-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4441-7_1)
- Davis, R. E. (2005). Intermediate-Depth Circulation of the Indian and South Pacific Oceans Measured by Autonomous Floats. *Journal of Physical Oceanography*, 35(5), 683-707. <https://doi.org/10.1175/JPO2702.1>
- De Baar, H. J. W., & De Jong, J. (2001). Distributions, sources and sinks of iron in seawater. In *IUPAC Ser. Anal. Phys. Chem. Environ. Syst.* (Vol. 7, p. 123-253).
- De Ronde, C. E. J., Massoth, G. J., Lupton, J. E., & Baker, B. J. (2003). Submarine Hydrothermal Venting Related to Volcanic Arcs. In S. F. Simmons & I. Graham, *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids* (p. 91-110). Society of Economic Geologists. <https://doi.org/10.5382/SP.10.06>
- De Vos, C. H. R., Vonk, M. J., Vooijs, R., & Schat, H. (1992). Glutathione Depletion Due to Copper-Induced Phytochelatin Synthesis Causes Oxidative Stress in *Silene cucubalus*. *Plant Physiology*, 98(3), 853-858. <https://doi.org/10.1104/pp.98.3.853>
- de Baar, H. J. W. (2005). Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment. *Journal of Geophysical Research*, 110(C9), C09S16. <https://doi.org/10.1029/2004JC002601>

- de Kluijver, A., Soetaert, K., Schulz, K. G., Riebesell, U., Bellerby, R. G. J., & Middelburg, J. J. (2010). Phytoplankton-bacteria coupling under elevated CO<sub>2</sub> levels: A stable isotope labelling study. *Bioessences*, 7(11), 3783-3797. <https://doi.org/10.5194/bg-7-3783-2010>
- de Ronde, C. E. J., Baker, E. T., Massoth, G. J., Lupton, J. E., Wright, I. C., Feely, R. A., & Greene, R. R. (2001). Intra-oceanic subduction-related hydrothermal venting, Kermadec volcanic arc, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3-4), 359-369. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00534-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00534-9)
- de Ronde, C. E. J., Baker, E. T., Massoth, G. J., Lupton, J. E., Wright, I. C., Sparks, R. J., Bannister, S. C., Reyners, M. E., Walker, S. L., Greene, R. R., Ishibashi, J., Faure, K., Resing, J. A., & Lebon, G. T. (2007). Submarine hydrothermal activity along the mid-Kermadec Arc, New Zealand: Large-scale effects on venting. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(7). <https://doi.org/10.1029/2006GC001495>
- Deuser, W. G. (1987). Seasonal variations in isotopic composition and deep-water fluxes of the tests of perennially abundant planktonic foraminifera of the Sargasso Sea; results from sediment-trap collections and their paleoceanographic significance. *The Journal of Foraminiferal Research*, 17(1), 14-27. <https://doi.org/10.2113/gsjfr.17.1.14>
- Deuser, W. G., & Ross, E. H. (1980). Seasonal change in the flux of organic carbon to the deep Sargasso Sea. *Nature*, 283(5745), 364-365. <https://doi.org/10.1038/283364a0>
- Dick, G. J., Anantharaman, K., Baker, B. J., Li, M., Reed, D. C., & Sheik, C. S. (2013). The microbiology of deep-sea hydrothermal vent plumes: Ecological and biogeographic linkages to seafloor and water column habitats. *Frontiers in Microbiology*, 4. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00124>
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., Christian, J. R., Barger, C. P., & North Pacific Marine Science Organization (Éds.). (2007). *Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements*. North Pacific Marine Science Organization.
- Ding, K., & Seyfried, W. E. (2007). In Situ Measurement of pH and Dissolved H<sub>2</sub> in Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Fluids at Elevated Temperatures and Pressures. *Chemical Reviews*, 107(2), 601-622. <https://doi.org/10.1021/cr050367s>
- Doty, M. S., & Oguri, M. (1956). The Island Mass Effect. *ICES Journal of Marine Science*, 22(1), 33-37. <https://doi.org/10.1093/icesjms/22.1.33>
- Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., Bienvenu, P., Jove Colon, C. F., Donval, J. P., Fouquet, Y., Prieur, D., & Appriou, P. (2002). The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): The influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 184(1-2), 37-48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00351-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00351-5)
- Ducklow, H., Steinberg, D., & Buesseler, K. (2001). Upper Ocean Carbon Export and the Biological Pump. *Oceanography*, 14(4), 50-58. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2001.06>
- Dupont, C. L., & Ahner, B. A. (2005). Effects of copper, cadmium, and zinc on the production and exudation of thiols by *Emiliana huxleyi*. *Limnology and Oceanography*, 50(2), 508-515. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0508>
- Dupont, C. L., Moffett, James. W., Bidigare, R. R., & Ahner, B. A. (2006). Distributions of dissolved and particulate biogenic thiols in the subarctic Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53(12), 1961-1974. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2006.09.003>
- Dupont, C. L., Nelson, R. K., Bashir, S., Moffett, J. W., & Ahner, B. A. (2004). Novel copper-binding and nitrogen-rich thiols produced and exuded by *Emiliana huxleyi*. *Limnology and Oceanography*, 49(5), 1754-1762. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.5.1754>
- Dupouy, C., Neveux, J., Ouillon, S., Frouin, R., Murakami, H., Hochard, S., & Dirberg, G. (2010). Inherent optical properties and satellite retrieval of chlorophyll concentration in the lagoon and open ocean waters of New Caledonia. *Marine Pollution Bulletin*, 61(7-12), 503-518. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.06.039>
- Dutheil, C., Aumont, O., Gorguès, T., Lorrain, A., Bonnet, S., Rodier, M., Dupouy, C., Shiozaki, T., & Menkes, C. (2018). *Modelling the processes driving Trichodesmium sp.: Spatial distribution and biogeochemical impact in the tropical Pacific Ocean*. Biogeochemistry: Modelling, Aquatic. <https://doi.org/10.5194/bg-2017-559>

- Dutkiewicz, A., Müller, R. D., Hogg, A. McC., & Spence, P. (2016). Vigorous deep-sea currents cause global anomaly in sediment accumulation in the Southern Ocean. *Geology*, 44(8), 663-666. <https://doi.org/10.1130/G38143.1>
- Dyhrman, S. T., Chappell, P. D., Haley, S. T., Moffett, J. W., Orchard, E. D., Waterbury, J. B., & Webb, E. A. (2006). Phosphonate utilization by the globally important marine diazotroph *Trichodesmium*. *Nature*, 439(7072), 68-71. <https://doi.org/10.1038/nature04203>
- Dyhrman, S. T., & Haley, S. T. (2006). Phosphorus Scavenging in the Unicellular Marine Diazotroph *Crocospaera watsonii*. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(2), 1452-1458. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.2.1452-1458.2006>
- Dymond, J. (1981). Geochemistry of Nazca plate surface sediments: An evaluation of hydrothermal, biogenic, detrital, and hydrogenous sources. In *Geological Society of America Memoirs* (Vol. 154, p. 133-174). Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/MEM154-p133>
- Echeveste, P., Agustí, S., & Tovar-Sánchez, A. (2012). Toxic thresholds of cadmium and lead to oceanic phytoplankton: Cell size and ocean basin-dependent effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(8), 1887-1894. <https://doi.org/10.1002/etc.1893>
- Edmonds, H. N., & German, C. R. (2004). Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4), 759-772. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00498-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00498-8)
- Elbaz, A., Wei, Y. Y., Meng, Q., Zheng, Q., & Yang, Z. M. (2010). Mercury-induced oxidative stress and impact on antioxidant enzymes in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Ecotoxicology*, 19(7), 1285-1293. <https://doi.org/10.1007/s10646-010-0514-z>
- Embley, R., Baker, E., Butterfield, D., Chadwick, W., Lupton, J., Resing, J., de Ronde, C., Nakamura, K., Tunnicliffe, V., Dower, J., & Merle, S. (2007). Exploring the Submarine Ring of Fire: Mariana Arc - Western Pacific. *Oceanography*, 20(4), 68-79. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2007.07>
- Embley, R. W., Baker, E. T., Chadwick, W. W., Lupton, J. E., Resing, J. A., Massoth, G. J., & Nakamura, K. (2004). Explorations of Mariana Arc volcanoes reveal new hydrothermal systems. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 85(4), 37. <https://doi.org/10.1029/2004EO040001>
- Embley, R. W., Merle, S. G., Lupton, J. E., Resing, J., Baker, E. T., Lilley, M. D., Arculus, R. J., & Crowhurst, P. V. (2009). *Extensive and Diverse Submarine Volcanism and Hydrothermal Activity in the NE Lau Basin. 2009*, V51D-1719.
- Embley, R. W., & Rubin, K. H. (2018). Extensive young silicic volcanism produces large deep submarine lava flows in the NE Lau Basin. *Bulletin of Volcanology*, 80(4), 36. <https://doi.org/10.1007/s00445-018-1211-7>
- Emerson, S., & Hedges, J. I. (1988). Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography*, 3(5), 621-634. <https://doi.org/10.1029/PA003i005p00621>
- Escrig, S., Bézous, A., Langmuir, C. H., Michael, P. J., & Arculus, R. (2012). Characterizing the effect of mantle source, subduction input and melting in the Fonualei Spreading Center, Lau Basin: Constraints on the origin of the boninitic signature of the back-arc lavas. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(10), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2012GC004130>
- Evans, K., Bax, N., Bernal, P., Corrales, M., Cryer, M., Försterra, G., Gaymer, C., Haussermann, V., & Rice, J. (2018). South Pacific Ocean. In *The First Global Integrated Marine Assessment World Ocean Assessment I* (Vol. 36).
- Ewart, A., Brothers, R. N., & Mateen, A. (1977). An outline of the geology and geochemistry, and the possible petrogenetic evolution of the volcanic rocks of the Tonga-Kermadec-New Zealand island arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2(3), 205-250. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(77\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0377-0273(77)90001-4)
- Falkowski, P. G. (1998). Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production. *Science*, 281(5374), 200-206. <https://doi.org/10.1126/science.281.5374.200>
- Feely, R. A., Geiselman, T. L., Baker, E. T., Massoth, G. J., & Hammond, S. R. (1990). Distribution and composition of hydrothermal plume particles from the ASHES Vent Field at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research*, 95(B8), 12855. <https://doi.org/10.1029/JB095iB08p12855>



- Feely, R. A., Lewison, M., Massoth, G. J., Robert-Baldo, G., Lavelle, J. W., Byrne, R. H., Von Damm, K. L., & Curl, H. C. (1987). Composition and dissolution of black smoker particulates from active vents on the Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 92(B11), 11347-11363. <https://doi.org/10.1029/JB092iB11p11347>
- Fernández-Juárez, V., Bennasar-Figueras, A., Tovar-Sanchez, A., & Agawin, N. S. R. (2019). The Role of Iron in the P-Acquisition Mechanisms of the Unicellular N<sub>2</sub>-Fixing Cyanobacteria *Halotheca sp.*, Found in Association With the Mediterranean Seagrass *Posidonia oceanica*. *Frontiers in Microbiology*, 10, 1903. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01903>
- Ferretto, N., Tedetti, M., Guigue, C., Mounier, S., Raimbault, P., & Goutx, M. (2017). Spatio-temporal variability of fluorescent dissolved organic matter in the Rhône River delta and the Fos-Marseille marine area (NW Mediterranean Sea, France). *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4973-4989. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8255-z>
- Ferri, G., Jakuba, M. V., & Yoerger, D. R. (2010). A novel trigger-based method for hydrothermal vents prospecting using an autonomous underwater robot. *Autonomous Robots*, 29(1), 67-83. <https://doi.org/10.1007/s10514-010-9187-y>
- Fiantis, D., Nelson, M., Shamshuddin, J., Goh, T. B., & Van Ranst, E. (2010). Determination of the geochemical weathering indices and trace elements content of new volcanic ash deposits from Mt. Talang (West Sumatra) Indonesia. *Eurasian Soil Science*, 43(13), 1477-1485. <https://doi.org/10.1134/S1064229310130077>
- Field, M. P., & Sherrell, R. M. (2000). Dissolved and particulate Fe in a hydrothermal plume at 9°45'N, East Pacific Rise: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(4), 619-628. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00333-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00333-6)
- Fitzsimmons, J. N., Boyle, E. A., & Jenkins, W. J. (2014). Distal transport of dissolved hydrothermal iron in the deep South Pacific Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(47), 16654-16661. <https://doi.org/10.1073/pnas.1418778111>
- Fitzsimmons, J. N., Conway, T. M., Lee, J.-M., Kayser, R., Thyng, K. M., John, S. G., & Boyle, E. A. (2016). Dissolved iron and iron isotopes in the southeastern Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 30(10), 1372-1395. <https://doi.org/10.1002/2015GB005357>
- Fitzsimmons, J. N., John, S. G., Marsay, C. M., Hoffman, C. L., Nicholas, S. L., Toner, B. M., German, C. R., & Sherrell, R. M. (2017). Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved-particulate exchange. *Nature Geoscience*, 10(3), 195-201. <https://doi.org/10.1038/ngeo2900>
- Fonseca-Batista, D., Dehairs, F., Riou, V., Fripiat, F., Elskens, M., Deman, F., Brion, N., Quéroué, F., Bode, M., & Auel, H. (2017). Nitrogen fixation in the eastern Atlantic reaches similar levels in the Southern and Northern Hemisphere. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122(1), 587-601. <https://doi.org/10.1002/2016JC012335>
- Fourey, E., Jean-Baptiste, P., Charlou, J.-L., Donval, J. P., & Ishibashi, J. I. (2006). Helium isotopic composition of hydrothermal fluids from the Manus back-arc Basin, Papua New Guinea. *Geochemical Journal* 40(3), 245-252. <https://doi.org/10.2343/geochemj.40.245>
- Francis, P., & Oppenheimer, C. (2004). *Volcanoes* (2nd ed). Oxford University Press.
- Francois, R., Honjo, S., Krishfield, R., & Manganini, S. (2002). Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 34-1-34-20. <https://doi.org/10.1029/2001GB001722>
- Franklin, J., Gibson, H., Jonasson, I., & Galley, A. (2005). Volcanogenic massive sulfide deposits. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 523-560.
- Gamberi, F., Marani, M., & Savelli, C. (1997). Tectonic, volcanic and hydrothermal features of a submarine portion of the Aeolian arc (Tyrrhenian Sea). *Marine Geology*, 140(1-2), 167-181. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(97\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(97)00020-0)
- Ganachaud, A., Cravatte, S., Melet, A., Schiller, A., Holbrook, N. J., Sloyan, B. M., Widlansky, M. J., Bowen, M., Verron, J., Wiles, P., Ridgway, K., Sutton, P., Sprintall, J., Steinberg, C., Brassington, G., Cai, W., Davis,

- R., Gasparin, F., Gourdeau, L., ... Send, U. (2014). The Southwest Pacific Ocean circulation and climate experiment (SPICE). *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 119(11), 7660-7686. <https://doi.org/10.1002/2013JC009678>
- Garcia, H., Weathers, K., Paver, C., Smolyar, I., Boyer, T., Locarnini, M., Zweng, M., Mishonov, A., Baranova, O., Seidov, D., & Reagan, J. (2019). *World Ocean Atlas 2018. Vol. 4: Dissolved Inorganic Nutrients (phosphate, nitrate and nitrate+nitrite, silicate)*. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00651/76336/>
- Gardner, W. (1980). Field calibration of sediment traps. *Journal of Marine Research*, 30, 311-323.
- Gatumel, C. (2019, juillet 2). *Analyse granulométrique : Caractérisation de la taille et de la forme des particules* [Module]. <https://nte.mines-albi.fr/STP/C1/fr/index.html>
- GEBCO Bathymetric Compilation Group 2022. (2022). *The GEBCO\_2022 Grid—A continuous terrain model of the global oceans and land*. (Version 1) [Documents, Network Common Data Form]. NERC EDS British Oceanographic Data Centre NOC. <https://doi.org/10.5285/E0F0BB80-AB44-2739-E053-6C86ABC0289C>
- German, C. R., Baker, E. T., Connelly, D. P., Lupton, J. E., Resing, J., Prien, R. D., Walker, S. L., Edmonds, H. N., & Langmuir, C. H. (2006). Hydrothermal exploration of the Fonualei Rift and Spreading Center and the Northeast Lau Spreading Center. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(11), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001324>
- German, C. R., Bourlés, D. L., Brown, E. T., Hergt, J., Colley, S., Higgs, N. C., Ludford, E. M., Nelsen, T. A., Feely, R. A., Raisbeck, G., & Yiou, F. (1997). Hydrothermal scavenging on the Juan de Fuca Ridge:  $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ ,  $^{10}\text{Be}$ , and REEs in ridge-flank sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19), 4067-4078. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00230-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00230-5)
- German, C. R., Casciotti, K. A., Dutay, J.-C., Heimbürger, L. E., Jenkins, W. J., Measures, C. I., Mills, R. A., Obata, H., Schlitzer, R., Tagliabue, A., Turner, D. R., & Whitby, H. (2016). Hydrothermal impacts on trace element and isotope ocean biogeochemistry. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2081), 20160035. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0035>
- German, C. R., & Seyfried, W. E. (2014). Hydrothermal Processes. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Éds.), *Treatise on Geochemistry* (2<sup>e</sup> éd., Vol. 8, p. 191-233). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00607-0>
- Gersonde, R., Crosta, X., Abelmann, A., & Armand, L. (2005). Sea-surface temperature and sea ice distribution of the Southern Ocean at the EPILOG Last Glacial Maximum—A circum-Antarctic view based on siliceous microfossil records. *Quaternary Science Reviews*, 24(7-9), 869-896. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2004.07.015>
- Gervais, F., Riebesell, U., & Gorbunov, M. Y. (2002). Changes in primary productivity and chlorophyll a in response to iron fertilization in the Southern Polar Frontal Zone. *Limnology and Oceanography*, 47(5), 1324-1335. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.5.1324>
- Gharabaghi, M., Irannajad, M., & Azadmehr, A. R. (2012). Selective Sulphide Precipitation of Heavy Metals from Acidic Polymetallic Aqueous Solution by Thioacetamide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(2), 954-963. <https://doi.org/10.1021/ie201832x>
- GIEC. (2022). *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (H.-O. Pörtner, D. C. Roberts, M. Tignor, E. S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegria, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, & B. Rama, Éds.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009325844>
- Gill, J. B. (1976). Composition and age of Lau Basin and Ridge volcanic rocks: Implications for evolution of an interarc basin and remnant arc. *Geological Society of America Bulletin*, 87(10), 1384. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1976\)87<1384:CAAOLB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87<1384:CAAOLB>2.0.CO;2)
- Gledhill, M. (2012). The organic complexation of iron in the marine environment: A review. *Frontiers in Microbiology*, 3. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00069>
- Global Volcanism Program, & Venzke, E. (2022). *Volcanoes of the World, v.5* [Data set]. Smithsonian Institution.

- Goldberg, E. D. (1954). Marine Geochemistry I. Chemical Scavengers of the Sea. *The Journal of Geology*, 62(3), 249-265. <https://doi.org/10.1086/626161>
- González-Santana, D., Planquette, H., Cheize, M., Whitby, H., Gourain, A., Holmes, T., Guyader, V., Cathalot, C., Pelleter, E., Fouquet, Y., & Sarthou, G. (2020). Processes Driving Iron and Manganese Dispersal From the TAG Hydrothermal Plume (Mid-Atlantic Ridge): Results From a GEOTRACES Process Study. *Frontiers in Marine Science*, 7, 568. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00568>
- González-Vega, A., Fraile-Nuez, E., Santana-Casiano, J. M., González-Dávila, M., Escáñez-Pérez, J., Gómez-Ballesteros, M., Tello, O., & Arrieta, J. M. (2020). Significant Release of Dissolved Inorganic Nutrients From the Shallow Submarine Volcano Tagoro (Canary Islands) Based on Seven-Year Monitoring. *Frontiers in Marine Science*, 6, 829. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00829>
- Grassle, J. F. (1985). Hydrothermal Vent Animals: Distribution and Biology. *Science*, 229(4715), 713-717. <https://doi.org/10.1126/science.229.4715.713>
- Greene, H. G., & Exon, N. F. (1988). Acoustic stratigraphy and hydrothermal activity within Epi Submarine Caldera, Vanuatu, New Hebrides Arc. *Geo-Marine Letters*, 8(3), 121-129. <https://doi.org/10.1007/BF02326088>
- Grill, E., Löffler, S., Winnacker, E.-L., & Zenk, M. H. (1989). Phytochelatins, the heavy-metal-binding peptides of plants, are synthesized from glutathione by a specific  $\gamma$ -glutamylcysteine dipeptidyl transpeptidase (phytochelatin synthase). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 86(18), 6838-6842. <https://doi.org/10.1073/pnas.86.18.6838>
- Guiou, C., & Bonnet, S. (2019). *TONGA cruise 2019, L'Atalante R/V*. <https://doi.org/10.17600/18000884>
- Guiou, C., Bonnet, S., Petrenko, A., Menkes, C., Chavagnac, V., Desboeufs, K., Maes, C., & Moutin, T. (2018). Iron from a submarine source impacts the productive layer of the Western Tropical South Pacific (WTSP). *Scientific Reports*, 8(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27407-z>
- Gurvan, M., Bourdallé-Badie, R., Chanut, J., Clementi, E., Coward, A., Ethé, C., Iovino, D., Lea, D., Lévy, C., Lovato, T., Martin, N., Masson, S., Mocavero, S., Rousset, C., Storkey, D., Vancoppenolle, M., Müeller, S., Nurser, G., Bell, M., & Samson, G. (2019). *NEMO ocean engine*. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.3878122>
- Hannington, M. D., De Ronde, C. E. J., & Petersen, S. (2005). Sea-Floor Tectonics and Submarine Hydrothermal Systems. In J. W. Hedenquist, J. F. H. Thompson, R. J. Goldfarb, & J. P. Richards, *One Hundredth Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists. <https://doi.org/10.5382/AV100.06>
- Hannington, M., Herzig, P., Stoffers, P., Scholten, J., Botz, R., Garbe-Schönberg, D., Jonasson, I. R., & Roest, W. (2001). First observations of high-temperature submarine hydrothermal vents and massive anhydrite deposits off the north coast of Iceland. *Marine Geology*, 177(3-4), 199-220. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00172-4](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00172-4)
- Hansen, H. P., & Koroleff, F. (1999). Determination of nutrients. In K. Grasshoff, K. Kremling, & M. Ehrhardt (Éds.), *Methods of Seawater Analysis* (p. 159-228). Wiley-VCH Verlag GmbH. <https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch10>
- Hargrave, B. T., & Burns, N. M. (1979). Assessment of sediment trap collection efficiency. *Limnology and Oceanography*, 24(6), 1124-1136. <https://doi.org/10.4319/lo.1979.24.6.1124>
- Hawkes, J. A., Connelly, D. P., Gledhill, M., & Achterberg, E. P. (2013). The stabilisation and transportation of dissolved iron from high temperature hydrothermal vent systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 375, 280-290. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.05.047>
- Hawkes, J. A., Connelly, D. P., Rijkenberg, M. J. A., & Achterberg, E. P. (2014). The importance of shallow hydrothermal island arc systems in ocean biogeochemistry. *Geophysical Research Letters*, 41(3), 942-947. <https://doi.org/10.1002/2013GL058817>
- Head, J. W., & Wilson, L. (2003). Deep submarine pyroclastic eruptions: Theory and predicted landforms and deposits. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 121(3-4), 155-193. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(02\)00425-0](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(02)00425-0)

- Heikoop, J. M., Tsujita, C. J., Risk, M. J., & Tomascik, T. (1996). Corals as Proxy Recorders of Volcanic Activity: Evidence from Banda Api, Indonesia. *PALAIOS*, 11(3), 286. <https://doi.org/10.2307/3515236>
- Hering, J. G., & Morel, F. M. M. (1990). Kinetics of trace metal complexation: Ligand-exchange reactions. *Environmental Science & Technology*, 24(2), 242-252. <https://doi.org/10.1021/es00072a014>
- Hessler, A. (1974). The effects of lead on algae: I: Effects of Pb on Viability and Motility of *Platymonas Subcordiformis* (Chlorophyta: Volvocales). *Water, Air, and Soil Pollution*, 3(3), 371-385. <https://doi.org/10.1007/BF00226468>
- Ho, T.-Y., Quigg, A., Finkel, Z. V., Milligan, A. J., Wyman, K., Falkowski, P. G., & Morel, F. M. M. (2003). The Elemental Composition of Some Marine Phytoplankton. *Journal of Phycology*, 39(6), 1145-1159. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.2003.03-090.x>
- Hoffmann, L. J., Breitbarth, E., Ardelan, M. V., Duggen, S., Olgun, N., Hassellöv, M., & Wängberg, S.-Å. (2012). Influence of trace metal release from volcanic ash on growth of *Thalassiosira pseudonana* and *Emiliania huxleyi*. *Marine Chemistry*, 132-133, 28-33. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.02.003>
- Homoky, W. B., Weber, T., Berelson, W. M., Conway, T. M., Henderson, G. M., van Hulten, M., Jeandel, C., Severmann, S., & Tagliabue, A. (2016). Quantifying trace element and isotope fluxes at the ocean–sediment boundary: A review. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2081), 20160246. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0246>
- Honjo, S., Francois, R., Manganini, S., Dymond, J., & Collier, R. (2000). Particle fluxes to the interior of the Southern Ocean in the Western Pacific sector along 170°W. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47(15-16), 3521-3548. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00077-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00077-1)
- Honjo, S., Spencer, D. W., & Gardner, W. D. (1992). A sediment trap intercomparison experiment in the Panama Basin, 1979. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 39(2), 333-358. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(92\)90112-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(92)90112-7)
- Horn, D. R., Horn, B. M., & Delach, M. N. (1970). Sedimentary Provinces of the North Pacific. In *Geological Society of America Memoirs* (Vol. 126, p. 1-22). Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/MEM126-p1>
- Horvatić, J., & Peršić, V. (2007). The Effect of Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> on the Growth Rate of Marine Diatom *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin: Microplate Growth Inhibition Test. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(5), 494-498. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9291-7>
- Huber, G., Huber, R., Jones, B. E., Lauerer, G., Neuner, A., Segerer, A., Stetter, K. O., & Degens, E. T. (1991). Hyperthermophilic Archaea and Bacteria Occurring within Indonesian Hydrothermal Areas. *Systematic and Applied Microbiology*, 14(4), 397-404. [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(11\)80317-6](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(11)80317-6)
- Huckle, J. W., Morby, A. P., Turner, J. S., & Robinson, N. J. (1993). Isolation of a prokaryotic metallothionein locus and analysis of transcriptional control by trace metal ions. *Molecular Microbiology*, 7(2), 177-187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2958.1993.tb01109.x>
- Hudson, A., Bender, M. L., & Graham, D. W. (1986). Iron enrichments in hydrothermal plumes over the East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, 79(3-4), 250-254. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90183-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90183-4)
- Humphris, S. E., Herzig, P. M., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Brüggmann, G., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmill, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Knott, R., Ludwig, R., Nakamura, K., Petersen, S., ... Zhao, X. (1995). The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit. *Nature*, 377(6551), 713-716. <https://doi.org/10.1038/377713a0>
- Hüneke, H., & Henrich, R. (2011). Pelagic Sedimentation in Modern and Ancient Oceans. In *Developments in Sedimentology* (Vol. 63, p. 215-351). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53000-4.00004-4>
- Hurd, D. C. (1972). Factors affecting solution rate of biogenic opal in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 15(4), 411-417. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(72\)90040-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90040-4)



- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., & Ando, A. (1995). 1994 Compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, « igneous rock series ». *Geostandards and Geoanalytical Research*, 19(2), 135-213. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1995.tb00158.x>
- Inniss, L., Simcock, A., & United Nations (Éds.). (2017). *The First Global Integrated Marine Assessment: World Ocean Assessment I*. Cambridge University Press.
- IPCC (Éd.). (2021). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- James, G., Witten, D., Hastie, T., & Tibshirani, R. (2013). *An Introduction to Statistical Learning* (Vol. 103). Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7138-7>
- Jean-Baptiste, P., Bougault, H., Vangriesheim, A., Charlou, J. L., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., Needham, D., & German, C. (1998). Mantle  $^3\text{He}$  in hydrothermal vents and plume of the Lucky Strike site (MAR 37°17'N) and associated geothermal heat flux. *Earth and Planetary Science Letters*, 157(1-2), 69-77. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00022-3)
- Jenkins, W., Boyle, E., & Cutter, G. (2020). *Cruise tracks along the US GEOTRACES North Atlantic Transect from the R/V Knorr KN199-04, KN199-05 cruises in the subtropical N. Atlantic during 2010 (U.S. GEOTRACES NAT project)* [Data set]. Biological and Chemical Oceanography Data Management Office (BCO-DMO). <https://doi.org/10.26008/1912/BCO-DMO.3484.1>
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J. J., Boyd, P. W., Duce, R. A., Hunter, K. A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P. S., Mahowald, N., Prospero, J. M., Ridgwell, A. J., Tegen, I., & Torres, R. (2005). Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science*, 308(5718), 67-71. <https://doi.org/10.1126/science.1105959>
- Jickells, T. D., & Spokes, L. J. (2011). Atmospheric iron inputs to the oceans. In D. Hunter & K. A. Turner (Éds.), *The Biogeochemistry of Iron in Seawater* (p. 85-121). Wiley.
- John, S. G., & Adkins, J. (2012). The vertical distribution of iron stable isotopes in the North Atlantic near Bermuda. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2). <https://doi.org/10.1029/2011GB004043>
- Johnson, K. S., Coale, K. H., Elrod, V. A., & Tindale, N. W. (1994). Iron photochemistry in seawater from the equatorial Pacific. *Marine Chemistry*, 46(4), 319-334. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90029-9)
- Johnson, K. S., Gordon, R. M., & Coale, K. H. (1997). What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Marine Chemistry*, 57(3-4), 137-161. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00043-1)
- Joux-Arab, L., Berthet, B., & Robert, J.-M. (2000). Do toxicity and accumulation of copper change during size reduction in the marine pennate diatom *Haslea ostrearia*? *Marine Biology*, 136(2), 323-330. <https://doi.org/10.1007/s002270050690>
- Kadko, D. C., Rosenberg, N. D., Lupton, J. E., Collier, R. W., & Lilley, M. D. (1990). Chemical reaction rates and entrainment within the Endeavour Ridge hydrothermal plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 99(4), 315-335. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90137-M](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90137-M)
- Karig, D. E. (1972). Remnant Arcs. *Geological Society of America Bulletin*, 83(4), 1057. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1972\)83\[1057:RA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1972)83[1057:RA]2.0.CO;2)
- Karl, D., Letelier, R., Tupas, L., Dore, J., Christian, J., & Hebel, D. (1997). The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. *Nature*, 388(6642), 533-538. <https://doi.org/10.1038/41474>
- Karl, D. M. (1995). *The microbiology of deep-sea hydrothermal vents* (CRC-Press).
- Karl, D., Michaels, A., Bergman, B., Capone, D., Carpenter, E., Letelier, R., Lipschultz, F., {Paerl, H., Sigman, D., & Stal, L. (2002). Dinitrogen fixation in the World's oceans. *Biogeochemistry*, 57(1), 47-98. <https://doi.org/10.1023/A:1015798105851>
- Kious, W. J., & Tilling, R. I. (1994). *This dynamic earth: The story of plate tectonics*. U.S. Geological Survey: For sale by the U.S. G.P.O.

- Kipp, L. E., Sanial, V., Henderson, P. B., van Beek, P., Reyss, J.-L., Hammond, D. E., Moore, W. S., & Charette, M. A. (2018). Radium isotopes as tracers of hydrothermal inputs and neutrally buoyant plume dynamics in the deep ocean. *Marine Chemistry*, *201*, 51-65. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.011>
- Klaas, C., & Archer, D. E. (2002). Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio. *Global Biogeochemical Cycles*, *16*(4), 63-1-63-14. <https://doi.org/10.1029/2001GB001765>
- Klawonn, I., Lavik, G., Böning, P., Marchant, H. K., Dekaezemacker, J., Mohr, W., & Ploug, H. (2015). Simple approach for the preparation of 15–15N<sub>2</sub>-enriched water for nitrogen fixation assessments: Evaluation, application and recommendations. *Frontiers in Microbiology*, *6*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00769>
- Kleint, C., Hawkes, J. A., Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2016). Voltammetric Investigation of Hydrothermal Iron Speciation. *Frontiers in Marine Science*, *3*. <https://doi.org/10.3389/fmars.2016.00075>
- Klevenz, V., Bach, W., Schmidt, K., Hentscher, M., Koschinsky, A., & Petersen, S. (2011). Geochemistry of vent fluid particles formed during initial hydrothermal fluid-seawater mixing along the Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *12*(10), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011GC003704>
- Klinkhammer, G., Chin, C.-C., Wilson, C., & Lawver, L. (1996). *Hydrothermal and hydrographic surveys of the Bransfield Strait: Results from cruise NBP95-07*. 31.
- Knippertz, P., & Todd, M. C. (2012). Mineral dust aerosols over the Sahara: Meteorological controls on emission and transport and implications for modeling. *Reviews of Geophysics*, *50*(1), RG1007. <https://doi.org/10.1029/2011RG000362>
- Koschinsky, A., Seifert, R., Knappe, A., Schmidt, K., & Halbach, P. (2007). Hydrothermal fluid emanations from the submarine Kick'em Jenny volcano, Lesser Antilles island arc. *Marine Geology*, *244*(1-4), 129-141. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.06.013>
- Kuhn, T., Herzig, P. M., Hannington, M. D., Garbe-Schönberg, D., & Stoffers, P. (2003). Origin of fluids and anhydrite precipitation in the sediment-hosted Grimsey hydrothermal field north of Iceland. *Chemical Geology*, *202*(1-2), 5-21. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00207-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00207-9)
- Kuma, K., Nakabayashi, S., Suzuki, Y., Kudo, I., & Matsunaga, K. (1992). Photo-reduction of Fe(III) by dissolved organic substances and existence of Fe(II) in seawater during spring blooms. *Marine Chemistry*, *37*(1-2), 15-27. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(92\)90054-E](https://doi.org/10.1016/0304-4203(92)90054-E)
- Kuma, K., Nishioka, J., & Matsunaga, K. (1996). Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnology and Oceanography*, *41*(3), 396-407. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.3.0396>
- Kustka, A., Saudo-Wilhelmy, S., Carpenter, E. J., Capone, D. G., & Raven, J. A. (2003). A revised estimate of the iron use efficiency of nitrogen fixation, with special reference to the marine cyanobacterium *Trichodesmium* spp. (Cyanophyta). *Journal of Phycology*, *39*(1), 12-25. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2003.01156.x>
- Kyte, F. T., Leinen, M., Ross Heath, G., & Zhou, L. (1993). Cenozoic sedimentation history of the central North Pacific: Inferences from the elemental geochemistry of core LL44-GPC3. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *57*(8), 1719-1740. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90109-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90109-A)
- Labatut, M. (2014). *Apports continentaux de Fer à l'océan: Approche isotopique—Océan Pacifique Equatorial* [Océan, Atmosphère, Université Toulouse III Paul Sabatier]. tel-01128617.
- Labatut, M., Lacan, F., Pradoux, C., Chmeleff, J., Radic, A., Murray, J. W., Poitrasson, F., Johansen, A. M., & Thil, F. (2014). Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. *Global Biogeochemical Cycles*, *28*(10), 1044-1065. <https://doi.org/10.1002/2014GB004928>
- Lackschewitz, K. S., Botz, R., Garbe-Schönberg, D., Scholten, J., & Stoffers, P. (2006). Mineralogy and geochemistry of clay samples from active hydrothermal vents off the north coast of Iceland. *Marine Geology*, *225*(1-4), 177-190. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.07.002>

- Lage, O. M., Parente, A. M., Soares, H. M. V. M., Vasconcelos, M. T. S. D., & Salema, R. (1994). Some effects of copper on the dinoflagellates *Amphidinium carterae* and *Prorocentrum micans* in batch culture. *European Journal of Phycology*, 29(4), 253-260. <https://doi.org/10.1080/09670269400650711>
- Lage, O. M., Sansonetty, F., O'Connor, J.-E., & Parente, A. M. (2001). Flow cytometric analysis of chronic and acute toxicity of copper(II) on the marine dinoflagellate *Amphidinium carterae*. *Cytometry*, 44(3), 226-235. [https://doi.org/10.1002/1097-0320\(20010701\)44:3<226::AID-CYTO1115>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1097-0320(20010701)44:3<226::AID-CYTO1115>3.0.CO;2-9)
- Lagerström, M. E., Field, M. P., Séguret, M., Fischer, L., Hann, S., & Sherrell, R. M. (2013). Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: Application to the GEOTRACES program. *Marine Chemistry*, 155, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.06.001>
- Lampitt, R. S., Salter, I., de Cuevas, B. A., Hartman, S., Larkin, K. E., & Pebody, C. A. (2010). Long-term variability of downward particle flux in the deep northeast Atlantic: Causes and trends. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 57(15), 1346-1361. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.01.011>
- Landing, W. M., Haraldsson, Conny., & Paxeus, Nicklas. (1986). Vinyl polymer agglomerate-based transition metal cation-chelating ion-exchange resin containing the 8-hydroxyquinoline functional group. *Analytical Chemistry*, 58(14), 3031-3035. <https://doi.org/10.1021/ac00127a029>
- Latasa, M., Henjes, J., Scharek, R., Assmy, P., Röttgers, R., & Smetacek, V. (2014). Progressive decoupling between phytoplankton growth and microzooplankton grazing during an iron-induced phytoplankton bloom in the Southern Ocean (EIFEX). *Marine Ecology Progress Series*, 513, 39-50. <https://doi.org/10.3354/meps10937>
- Lavelle, J. W. (2006). Flow, hydrography, turbulent mixing, and dissipation at Fieberling Guyot examined with a primitive equation model. *Journal of Geophysical Research*, 111(C7), C07014. <https://doi.org/10.1029/2005JC003224>
- Lavelle, J. W., Lozovatsky, I. D., & Smith, D. C. (2004). Tidally induced turbulent mixing at Irving Seamount-Modeling and measurements: TIDALLY INDUCED TURBULENT MIXING. *Geophysical Research Letters*, 31(10), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004GL019706>
- Lavigne, H., & Gattuso, J.-P. (2010). *seacarb: Seawater carbonate chemistry with R*.
- Le Faucheur, S., Campbell, P. G. C., Fortin, C., & Slaveykova, V. I. (2014). Interactions between mercury and phytoplankton: Speciation, bioavailability, and internal handling: Mercury-phytoplankton interactions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(6), 1211-1224. <https://doi.org/10.1002/etc.2424>
- Le Gall, C., & Van Den Berg, C. M. G. (1998). Folic acid and glutathione in the water column of the North East Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(11), 1903-1918. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(98\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(98)00042-9)
- Le Jeune, A.-H., Charpin, M., Deluchat, V., Briand, J.-F., Lenain, J.-F., Baudu, M., & Amblard, C. (2006). Effect of copper sulphate treatment on natural phytoplanktonic communities. *Aquatic Toxicology*, 80(3), 267-280. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2006.09.004>
- Leal, M. F. C., Vasconcelos, M. T. S. D., & van den Berg, C. M. G. (1999). Copper-induced release of complexing ligands similar to thiols by *Emiliania huxleyi* in seawater cultures. *Limnology and Oceanography*, 44(7), 1750-1762. <https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.7.1750>
- Leinen, M. (1989). The pelagic clay province of the North Pacific Ocean. In E. L. Winterer, D. M. Hussong, & R. W. Decker (Éds.), *The Eastern Pacific Ocean and Hawaii* (p. 323-335). Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/DNAG-GNA-N.323>
- Lenth, R., Singmann, H., Love, J., Buerkner, P., & Herve, M. (2019). *Package « emmeans »*.
- Leonelli, C., Kamseu, E., Boccaccini, D. N., Melo, U. C., Rizzuti, A., Billong, N., & Miselli, P. (2007). Volcanic ash as alternative raw materials for traditional vitrified ceramic products. *Advances in Applied Ceramics*, 106(3), 135-141. <https://doi.org/10.1179/174367607X159329>
- Lettmann, K. A., Riedinger, N., Ramlau, R., Knab, N., Böttcher, M. E., Khalili, A., Wolff, J.-O., & Jørgensen, B. B. (2012). Estimation of biogeochemical rates from concentration profiles: A novel inverse method. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 100, 26-37. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.01.012>

- Levy, J. L., Stauber, J. L., & Jolley, D. F. (2007). Sensitivity of marine microalgae to copper: The effect of biotic factors on copper adsorption and toxicity. *Science of The Total Environment*, 387(1-3), 141-154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.016>
- Lewis, E. R., & Wallace, D. W. R. (1998). *Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations* [Data set]. Environmental System Science Data Infrastructure for a Virtual Ecosystem. <https://doi.org/10.15485/1464255>
- Li, Y.-H., & Schoonmaker, J. E. (2003). Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. In *Treatise on Geochemistry* (p. 1-35). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07088-2>
- Liang, Z., Letscher, R. T., & Knapp, A. N. (2022). Dissolved organic phosphorus concentrations in the surface ocean controlled by both phosphate and iron stress. *Nature Geoscience*, 15(8), 651-657. <https://doi.org/10.1038/s41561-022-00988-1>
- Lilley, M. D., Feely, R. A., & Trefry, J. H. (2013). Chemical and Biochemical Transformations in Hydrothermal Plumes. In *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (p. 369-391). American Geophysical Union (AGU). <https://doi.org/10.1029/GM091p0369>
- Liu, J., Zhou, L., Ke, Z., Li, G., Shi, R., & Tan, Y. (2018). Beneficial effects of aluminum enrichment on nitrogen-fixing cyanobacteria in the South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 129(1), 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.011>
- Liu, X., Patsavas, M. C., & Byrne, R. H. (2011). Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements. *Environmental Science & Technology*, 45(11), 4862-4868. <https://doi.org/10.1021/es200665d>
- Locarnini, R., Mishonov, A., Baranova, O., Boyer, T., Zweng, M., Garcia, H., Reagan, J., Seidov, D., Weathers, K., & Paver, C. (2018). World Ocean Atlas 2018, Volume 1: Temperature. *NOAA Atlas NESDIS 81*, 52.
- Lory, C., Van Wambeke, F., Fourquez, M., Berman-Frank, I., Barani, A., Tilliette, C., Marie, D., Nunige, S., Guieu, C., & Bonnet, S. (2022). Assessing the contribution of diazotrophs to microbial Fe uptake using a group specific approach in the Western Tropical South Pacific Ocean. *ISME COMMUN.* <https://doi.org/10.1038/s43705-022-00122-7>
- Loscher, B. M., De Baar, H. J. W., De Jong, J. T. M., Veth, C., & Dehairs, F. (1997). The distribution of Fe in the Antarctic circumpolar current. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(1-2), 143-187. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(96\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00101-4)
- Lou, Y., He, Z., & Han, X. (2020). Transport and Deposition Patterns of Particles Laden by Rising Submarine Hydrothermal Plumes. *Geophysical Research Letters*, 47(20). <https://doi.org/10.1029/2020GL089935>
- Lough, A. J. M., Homoky, W. B., Connelly, D. P., Comer-Warner, S. A., Nakamura, K., Abyaneh, M. K., Kaulich, B., & Mills, R. A. (2019). Soluble iron conservation and colloidal iron dynamics in a hydrothermal plume. *Chemical Geology*, 511, 225-237. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.001>
- Luo, Y.-W., Doney, S. C., Anderson, L. A., Benavides, M., Berman-Frank, I., Bode, A., Bonnet, S., Boström, K. H., Böttjer, D., Capone, D. G., Carpenter, E. J., Chen, Y. L., Church, M. J., Dore, J. E., Falcón, L. I., Fernández, A., Foster, R. A., Furuya, K., Gómez, F., ... Zehr, J. P. (2012). Database of diazotrophs in global ocean: Abundance, biomass and nitrogen fixation rates. *Earth System Science Data*, 4(1), 47-73. <https://doi.org/10.5194/essd-4-47-2012>
- Lupton, J., de Ronde, C., Sprovieri, M., Baker, E. T., Bruno, P. P., Italiano, F., Walker, S., Faure, K., Leybourne, M., Britten, K., & Greene, R. (2011). Active hydrothermal discharge on the submarine Aeolian Arc. *Journal of Geophysical Research*, 116(B2), B02102. <https://doi.org/10.1029/2010JB007738>
- Lupton, J. E., Arculus, R. J., Resing, J., Massoth, G. J., Greene, R. R., Evans, L. J., & Buck, N. (2012). Hydrothermal activity in the Northwest Lau Back-arc Basin: Evidence from water column measurements. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 13, Q0AF04. <https://doi.org/10.1029/2011GC003891>
- Lupton, J. E., Pyle, D. G., Jenkins, W. J., Greene, R., & Evans, L. (2004). Evidence for an extensive hydrothermal plume in the Tonga-Fiji region of the South Pacific. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(1). <https://doi.org/10.1029/2003GC000607>



- Macdonald, K. C., Becker, K., Spiess, F. N., & Ballard, R. D. (1980). Hydrothermal heat flux of the “black smoker” vents on the East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, 48(1), 1-7. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90163-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90163-6)
- MacDougall, Daniel., Crummett, W. B., & et al. (1980). Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Analytical Chemistry*, 52(14), 2242-2249. <https://doi.org/10.1021/ac50064a004>
- Mahadevan, A. (2016). The Impact of Submesoscale Physics on Primary Productivity of Plankton. *Annual Review of Marine Science*, 8(1), 161-184. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010814-015912>
- Mahiques, M. M., Sousa, S. H. M., Burone, L., Nagai, R. H., Silveira, I. C. A., Figueira, R. C. L., Soutelino, R. G., Ponsoni, L., & Klein, D. A. (2011). Radiocarbon geochronology of the sediments of the São Paulo Bight (southern Brazilian upper margin). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 83(3), 817-834. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652011005000028>
- Mahowald, N. M., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R. A., Jickells, T. D., Kubilay, N., Prospero, J. M., & Tegen, I. (2005). Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4). <https://doi.org/10.1029/2004GB002402>
- Mahowald, N. M., Engelstaedter, S., Luo, C., Sealy, A., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C., Bonnet, S., Chen, Y., Chuang, P. Y., Cohen, D. D., Dulac, F., Herut, B., Johansen, A. M., Kubilay, N., Losno, R., Maenhaut, W., Paytan, A., Prospero, J. M., Shank, L. M., & Siefert, R. L. (2009). Atmospheric Iron Deposition: Global Distribution, Variability, and Human Perturbations. *Annual Review of Marine Science*, 1(1), 245-278. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163727>
- Mann, E. L., Ahlgren, N., Moffett, J. W., & Chisholm, S. W. (2002). Copper toxicity and cyanobacteria ecology in the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*, 47(4), 976-988. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.4.0976>
- Marie, D., Partensky, F., Vaulot, D., & Brussaard, C. (1999). Enumeration of Phytoplankton, Bacteria, and Viruses in Marine Samples. *Current Protocols in Cytometry*, 10(1). <https://doi.org/10.1002/0471142956.cy1111s10>
- Martin, J. H. (1990). Glacial-interglacial CO<sub>2</sub> change: The Iron Hypothesis. *Paleoceanography*, 5(1), 1-13. <https://doi.org/10.1029/PA005i001p00001>
- Martin, J. H., Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S. J., Hunter, C. N., Elrod, V. A., Nowicki, J. L., Coley, T. L., Barber, R. T., Lindley, S., Watson, A. J., Van Scoy, K., Law, C. S., Liddicoat, M. I., Ling, R., Stanton, T., Stockel, J., ... Tindale, N. W. (1994). Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 371(6493), 123-129. <https://doi.org/10.1038/371123a0>
- Maruyama, T., Kato, C., Yamamoto, H., Fujikura, K., Sato, T., Fujiwara, Y., Furushima, Y., Tsuchida, S., Omata, T., Lindasay, D. J., Yoshida, T., Kitamura, M., Takishita, K., Kawato, M., Watanabe, H., Florence, P., Okutani, T., Oishi, K., Tsuchiya, M., ... Nemoto, S. (2009). Research activities of the Research Program for Marine Biology and Ecology from 2004 to 2008. *JAMSTEC Report of Research and Development*, 9(1), 1\_13-1\_74. [https://doi.org/10.5918/jamstecr.9.1\\_13](https://doi.org/10.5918/jamstecr.9.1_13)
- Massoth, G., Baker, E., Worthington, T., Lupton, J., de Ronde, C., Arculus, R., Walker, S., Nakamura, K., Ishibashi, J., Stoffers, P., Resing, J., Greene, R., & Lebon, G. (2007). Multiple hydrothermal sources along the south Tonga arc and Valu Fa Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(11). <https://doi.org/10.1029/2007GC001675>
- Massoth, G. J., Baker, E. T., Feely, R. A., Lupton, J. E., Collier, R. W., Gendron, J. F., Roe, K. K., Maenner, S. M., & Resing, J. A. (1998). Manganese and iron in hydrothermal plumes resulting from the 1996 Gorda Ridge Event. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45(12), 2683-2712. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00089-7](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00089-7)
- Maugendre, L., Gattuso, J.-P., de Kluijver, A., Soetaert, K., van Oevelen, D., Middelburg, J. J., & Gazeau, F. (2017). Carbon-13 labelling shows no effect of ocean acidification on carbon transfer in Mediterranean plankton communities. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 186, 100-111. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.018>
- May, M. J., Vernoux, T., Leaver, C., Montagu, M. V., & Inze, D. (1998). Glutathione homeostasis in plants: Implications for environmental sensing and plant development. *Journal of Experimental Botany*, 49(321), 649-667. <https://doi.org/10.1093/jxb/49.321.649>

- McCarthy, K. T., Pichler, T., & Price, R. E. (2005). Geochemistry of Champagne Hot Springs shallow hydrothermal vent field and associated sediments, Dominica, Lesser Antilles. *Chemical Geology*, 224(1), 55-68. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.014>
- Mcconachy, T., Permana, H., Binns, R., Zulkarnain, I., Parr, J., Yeats, C., Hananto, N., Priadi, B., Burhanuddin, S., Utomo, E., & ausimm. (2004). *Recent investigations of submarine hydrothermal activity in Indonesia* (p. 172).
- Measures, C. I., Yuan, J., & Resing, J. A. (1995). Determination of iron in seawater by flow injection analysis using in-line preconcentration and spectrophotometric detection. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 3-12. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00022-J](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00022-J)
- Mehana, E.-S. (2014). Impact of water pollution with heavy metals on fish health: Overview and updates. *Global Veterinaria*, 12, 219-231.
- Menard, H. (1960). The East Pacific Rise. *Science*, 132(3441), 1737-1746.
- Messié, M., Petrenko, A., Doglioli, A. M., Aldebert, C., Martinez, E., Koenig, G., Bonnet, S., & Moutin, T. (2020). The Delayed Island Mass Effect: How Islands can Remotely Trigger Blooms in the Oligotrophic Ocean. *Geophysical Research Letters*, 47(2). <https://doi.org/10.1029/2019GL085282>
- Messié, M., Petrenko, A., Doglioli, A. M., Martinez, E., & Alvain, S. (2022). Basin-scale biogeochemical and ecological impacts of islands in the tropical Pacific Ocean. *Nature Geoscience*, 15(6), 469-474. <https://doi.org/10.1038/s41561-022-00957-8>
- Miller, W. L., King, D. W., Lin, J., & Kester, D. R. (1995). Photochemical redox cycling of iron in coastal seawater. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 63-77. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00027-O](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00027-O)
- Mills, M. M., Ridame, C., Davey, M., La Roche, J., & Geider, R. J. (2004). Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. *Nature*, 429(6989), 292-294. <https://doi.org/10.1038/nature02550>
- Mills, R. A., & Elderfield, H. (1995). Hydrothermal Activity and the Geochemistry of Metalliferous Sediment. In S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux, & R. E. Thomson (Éds.), *Geophysical Monograph Series* (p. 392-407). American Geophysical Union. <https://doi.org/10.1029/GM091p0392>
- Mills, R., Elderfield, H., & Thomson, J. (1993). A dual origin for the hydrothermal component in a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research*, 98(B6), 9671. <https://doi.org/10.1029/92JB01414>
- Moffett, J. W. (1995). Temporal and spatial variability of copper complexation by strong chelators in the Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(8), 1273-1295. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00060-J](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00060-J)
- Moffett, J. W., & Brand, L. E. (1996). Production of strong, extracellular Cu chelators by marine cyanobacteria in response to Cu stress. *Limnology and Oceanography*, 41(3), 388-395. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.3.0388>
- Moffett, J. W., Zika, R. G., & Brand, L. E. (1990). Distribution and potential sources and sinks of copper chelators in the Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 37(1), 27-36. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90027-S](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90027-S)
- Moisander, P. H., Serros, T., Paerl, R. W., Beinart, R. A., & Zehr, J. P. (2014). Gammaproteobacterial diazotrophs and nifH gene expression in surface waters of the South Pacific Ocean. *The ISME Journal*, 8(10), 1962-1973. <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.49>
- Moisander, P. H., Zhang, R., Boyle, E. A., Hewson, I., Montoya, J. P., & Zehr, J. P. (2012). Analogous nutrient limitations in unicellular diazotrophs and Prochlorococcus in the South Pacific Ocean. *The ISME Journal*, 6(4), 733-744. <https://doi.org/10.1038/ismej.2011.152>
- Montecino, V., & Lange, C. B. (2009). The Humboldt Current System: Ecosystem components and processes, fisheries, and sediment studies. *Progress in Oceanography*, 83(1-4), 65-79. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.07.041>

- Montoya, J. P., Voss, M., Kahler, P., & Capone, D. G. (1996). A Simple, High-Precision, High-Sensitivity Tracer Assay for N<sub>2</sub> Fixation. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(3), 986-993. <https://doi.org/10.1128/aem.62.3.986-993.1996>
- Morel, A., Claustre, H., Antoine, D., & Gentili, B. (2007). Natural variability of bio-optical properties in Case 1 waters: Attenuation and reflectance within the visible and near-UV spectral domains, as observed in South Pacific and Mediterranean waters. *Biogeosciences*, 4(5), 913-925. <https://doi.org/10.5194/bg-4-913-2007>
- Morel, F. M. M., & Price, N. M. (2003). The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science*, 300(5621), 944-947. <https://doi.org/10.1126/science.1083545>
- Morris, P. J., & Charette, M. A. (2013). A synthesis of upper ocean carbon and dissolved iron budgets for Southern Ocean natural iron fertilisation studies. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 90, 147-157. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2013.02.001>
- Morrison, R. T., Boyd, R. N., & Bhattacharjee, S. K. (2010). *Organic chemistry*.
- Morse, J. W., Arvidson, R. S., & Lüttge, A. (2007). Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chemical Reviews*, 107(2), 342-381. <https://doi.org/10.1021/cr050358j>
- Mortlock, R. A., & Froelich, P. N. (1989). A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 36(9), 1415-1426. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(89\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(89)90092-7)
- Mosseri, J., Quéguiner, B., Rimmelin, P., Leblond, N., & Guieu, C. (2005). Silica fluxes in the northeast Atlantic frontal zone of Mode Water formation (38°–45°N, 16°–22°W) in 2001–2002. *Journal of Geophysical Research*, 110(C7), C07S19. <https://doi.org/10.1029/2004JC002615>
- Mottl, M. J., & McConachy, T. F. (1990). Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21°N. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(7), 1911-1927. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90261-I](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90261-I)
- Mounier, S., Zhao, H., Garnier, C., & Redon, R. (2011). Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. *Biogeochemistry*, 106(1), 107-116. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9486-6>
- Moutin, T., & Bonnet, S. (2015). *OUTPACE cruise, L'Atalante R/V*. <https://doi.org/10.17600/15000900>
- Moutin, T., Doglioli, A. M., de Verneil, A., & Bonnet, S. (2017). Preface: The Oligotrophy to the Ultra-oligotrophy PACific Experiment (OUTPACE cruise, 18 February to 3 April 2015). *Biogeosciences*, 14(13), 3207-3220. <https://doi.org/10.5194/bg-14-3207-2017>
- Moutin, T., Karl, D. M., Duhamel, S., Rimmelin, P., Raimbault, P., Van Mooy, B. A. S., & Claustre, H. (2008). Phosphate availability and the ultimate control of new nitrogen input by nitrogen fixation in the tropical Pacific Ocean. *Biogeosciences*, 5(1), 95-109. <https://doi.org/10.5194/bg-5-95-2008>
- Moutin, T., Van Den B, B., Beker, B., Dupouy, C., Rimmelin, P., & Le Bouteiller, A. (2005). Phosphate availability controls *Trichodesmium* spp. Biomass in the SW Pacific Ocean. *Marine Ecology Progress Series*, 297, 15-21. <https://doi.org/10.3354/meps297015>
- Mujika, J. I., Ruipérez, F., Infante, I., Ugalde, J. M., Exley, C., & Lopez, X. (2011). Pro-oxidant Activity of Aluminum: Stabilization of the Aluminum Superoxide Radical Ion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(24), 6717-6723. <https://doi.org/10.1021/jp203290b>
- Naji, J. A., & Asi, I. M. (2008). Performance Evaluation of Asphalt Concrete Mixes Containing Granular Volcanic Ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 20(12), 754-761. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2008\)20:12\(754\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:12(754))
- Nakamae, K., & Shiotani, M. (2013). Interannual variability in Saharan dust over the North Atlantic Ocean and its relation to meteorological fields during northern winter. *Atmospheric Research*, 122, 336-346. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.012>

- Nelson, D. M., & Brzezinski, M. A. (1997). Diatom growth and productivity in an oligo-trophic midocean gyre: A 3-yr record from the Sargasso Sea near Bermuda. *Limnology and Oceanography*, 42(3), 473-486. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.3.0473>
- Nelson, D. M., Smith, W. O., Muench, R. D., Gordon, L. I., Sullivan, C. W., & Husby, D. M. (1989). Particulate matter and nutrient distributions in the ice-edge zone of the Weddell Sea: Relationship to hydrography during late summer. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 36(2), 191-209. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(89\)90133-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(89)90133-7)
- Nelson, D. M., Tréguer, P., Brzezinski, M. A., Leynaert, A., & Quéguiner, B. (1995). Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(3), 359-372. <https://doi.org/10.1029/95GB01070>
- Ng, W.-L., Chen, C.-A., Kawi, S. D., Musta, B., & Chan, T.-Y. (2019). Effects of hydrogen peroxide treatment on the particle size distribution of hydrothermal vent sediments: A case study in Guishan Island, Taiwan. *Borneo Journal of Marine Science and Aquaculture (BJoMSA)*, 3(2), Article 2. <https://doi.org/10.51200/bjomsa.v3i2.1995>
- Nishioka, J., Obata, H., & Tsumune, D. (2013). Evidence of an extensive spread of hydrothermal dissolved iron in the Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 361, 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.040>
- Noctor, G., Arisi, A.-C. M., Jouanin, L., Kunert, K. J., Rennenberg, H., & Foyer, C. H. (1998). Glutathione: Biosynthesis, metabolism and relationship to stress tolerance explored in transformed plants. *Journal of Experimental Botany*, 49(321), 623-647. <https://doi.org/10.1093/jxb/49.321.623>
- Nohara, M., & Yokoto, S. (1978). The Geochemistry of Trace Elements in Pelagic Sediments from the Central Pacific Basin. *The Journal of the Geological Society of Japan*, 84(4). <https://doi.org/10.5575/geosoc.84.165>
- Obata, Hajime., Karatani, Hajime., & Nakayama, Eiichiro. (1993). Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Analytical Chemistry*, 65(11), 1524-1528. <https://doi.org/10.1021/ac00059a007>
- Ohnemus, D. C., & Lam, P. J. (2015). Cycling of lithogenic marine particles in the US GEOTRACES North Atlantic transect. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 283-302. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.019>
- Okamoto, O. K., Shao, L., Woodland Hastings, J., & Colepiccolo, P. (1999). Acute and chronic effects of toxic metals on viability, encystment and bioluminescence in the dinoflagellate *Gonyaulax polyedra*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, 123(1), 75-83. [https://doi.org/10.1016/S0742-8413\(99\)00013-4](https://doi.org/10.1016/S0742-8413(99)00013-4)
- Okubo, A., Obata, H., Luo, S., Gamo, T., Yamamoto, Y., Minami, H., & Yamada, M. (2007). Particle flux in the twilight zone of the eastern Indian Ocean: A constraint from  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Ra}$ - $^{228}\text{Th}$  disequilibria. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 54(10), 1758-1772. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.06.009>
- Olsen, A., Lange, N., Key, R. M., Tanhua, T., Bittig, H. C., Kozyr, A., Álvarez, M., Azetsu-Scott, K., Becker, S., Brown, P. J., Carter, B. R., Cotrim da Cunha, L., Feely, R. A., van Heuven, S., Hoppema, M., Ishii, M., Jeansson, E., Jutterström, S., Landa, C. S., ... Woosley, R. J. (2020). An updated version of the global interior ocean biogeochemical data product, GLODAPv2.2020. *Earth System Science Data*, 12(4), 3653-3678. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3653-2020>
- Omanović, D., & Branica, M. (1998). Automation of Voltammetric Measurements by Polarographic Analyser PAR 384B. *Croatica Chemica Acta*, 71(2), 421-433.
- Oskarasson, N. (2010). *Chemical analysis of rocks from the Eyjafjallajökull 2010 eruptions*. [https://earthice.hi.is/eyjafjallajokull\\_2010\\_chemical\\_composition](https://earthice.hi.is/eyjafjallajokull_2010_chemical_composition)
- Osman, S., Beckett, F., Rust, A., & Snee, E. (2020). Sensitivity of Volcanic Ash Dispersion Modelling to Input Grain Size Distribution Based on Hydromagmatic and Magmatic Deposits. *Atmosphere*, 11(6), 567. <https://doi.org/10.3390/atmos11060567>



- Owens, S., Buesseler, K. O., Lamborg, C. H., Valdes, J. R., Lomas, L., Johnson, R., Steinberg, D., & Siegel, D. A. (2013). A new time series of particle export from neutrally buoyant sediments traps at the Bermuda Atlantic Time-series Study site. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 72, 34-47. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2012.10.011>
- Palenik, B., Ren, Q., Dupont, C. L., Myers, G. S., Heidelberg, J. F., Badger, J. H., Madupu, R., Nelson, W. C., Brinkac, L. M., Dodson, R. J., Durkin, A. S., Daugherty, S. C., Sullivan, S. A., Khouri, H., Mohamoud, Y., Halpin, R., & Paulsen, I. T. (2006). Genome sequence of *Synechococcus* CC9311: Insights into adaptation to a coastal environment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(36), 13555-13559. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602963103>
- Parfitt, E. A., & Wilson, L. (2008). *Fundamentals of physical volcanology*. Blackwell Pub.
- Park, Y.-H., Roquet, F., Durand, I., & Fuda, J.-L. (2008). Large-scale circulation over and around the Northern Kerguelen Plateau. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(5-7), 566-581. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.030>
- Pelletier, B., Calmant, S., & Pillet, R. (1998). Current tectonics of the Tonga–New Hebrides region. *Earth and Planetary Science Letters*, 164(1-2), 263-276. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00212-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00212-X)
- Permana, R., & Akbarsyah, N. (2021). Phytoplankton Susceptibility Towards Toxic Heavy Metal Cadmium : Mechanism and Its Recent Updates. *World News of Natural Sciences*, 38(null), 83-97.
- Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Filella, M., Quentel, F., & Riso, R. D. (2013). Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. *Science of The Total Environment*, 463-464, 997-1005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.053>
- Peters, B. D., Jenkins, W. J., Swift, J. H., German, C. R., Moffett, J. W., Cutter, G. A., Brzezinski, M. A., & Casciotti, K. L. (2018). Water mass analysis of the 2013 US GEOTRACES eastern Pacific zonal transect (GP16). *Marine Chemistry*, 201, 6-19. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.09.007>
- Pichler, T., Giggenbach, W. F., McInnes, B. I. A., Buhl, D., & Duck, B. (1999). Fe sulfide formation due to seawater-gas-sediment interaction in a shallow-water hydrothermal system at Lihir Island, Papua New Guinea. *Economic Geology*, 94(2), 281-288. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.94.2.281>
- Pinto, E., Sigaud-kutner, T. C. S., Leitao, M. A. S., Okamoto, O. K., Morse, D., & Colepicolo, P. (2003). Heavy metal-induced oxidative stress in algae. *Journal of Phycology*, 39(6), 1008-1018. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.2003.02-193.x>
- Piper, D. J. W. (2005). SEDIMENTARY PROCESSES | Deep Water Processes and Deposits. In *Encyclopedia of Geology* (p. 641-649). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00496-2>
- Plank, S., Marchese, F., Genzano, N., Nolde, M., & Martinis, S. (2020). The short life of the volcanic island New Late'iki (Tonga) analyzed by multi-sensor remote sensing data. *Scientific Reports*, 10(1), 22293. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79261-7>
- Plank, T., Kelley, K. A., Murray, R. W., & Stern, L. Q. (2007). Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(4), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001444>
- Planquette, H., & Sherrell, R. M. (2012). Sampling for particulate trace element determination using water sampling bottles: Methodology and comparison to in situ pumps: Particulate trace element sampling. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(5), 367-388. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.367>
- Pollard, R., Sanders, R., Lucas, M., & Statham, P. (2007). The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(18-20), 1905-1914. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.07.023>
- Price, R. E., & Pichler, T. (2005). Distribution, speciation and bioavailability of arsenic in a shallow-water submarine hydrothermal system, Tutum Bay, Ambitle Island, PNG. *Chemical Geology*, 224(1-3), 122-135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.017>
- Proud, S. R., Prata, A. T., & Schmauß, S. (2022). The January 2022 eruption of Hunga Tonga-Hunga Ha'apai volcano reached the mesosphere. *Science*, 378(6619), 554-557. <https://doi.org/10.1126/science.abo4076>

- Quigg, A., Reinfelder, J. R., & Fisher, N. S. (2006). Copper uptake kinetics in diverse marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, *51*(2), 893-899. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.2.0893>
- Raapoto, H., Martinez, E., Petrenko, A., Doglioli, A., Gorgues, T., Sauzède, R., Maamaatuaiahutapu, K., Maes, C., Menkes, C., & Lefèvre, J. (2019). Role of Iron in the Marquesas Island Mass Effect. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *124*(11), 7781-7796. <https://doi.org/10.1029/2019JC015275>
- Raven, J. A. (1988). The iron and molybdenum use efficiencies of plant growth with different energy, carbon and nitrogen sources. *New Phytologist*, *109*(3), 279-287. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1988.tb04196.x>
- Raven, J. A., Evans, M. C. W., & Korb, R. E. (1999). The role of trace metals in photosynthetic electron transport in O<sub>2</sub>-evolving organisms. *Photosynthesis Research*, *60*(2/3), 111-150. <https://doi.org/10.1023/A:1006282714942>
- Razzhigaeva, N. G., Ganzei, L. A., Grebennikova, T. A., Mokhova, L. M., Kopoteva, T. A., Rybin, A. V., & Kharlamov, A. A. (2009). The peat bog of Ketoi Island: The Middle-Upper Holocene reference section of the Central Kuriles. *Russian Journal of Pacific Geology*, *3*(6), 570-584. <https://doi.org/10.1134/S1819714009060050>
- Redfield, A. C., Ketchum, B. H., & Richards, F. A. (1963). The influence of organisms on the composition of seawater. In *The composition of seawater: Comparative and descriptive oceanography* (Vol. 2, p. 26-77). Interscience Publishers: New York.
- Reid, J. L. (1997). On the total geostrophic circulation of the Pacific Ocean: Flow patterns, tracers, and transports. *Progress in Oceanography*, *39*(4), 263-352. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(97\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(97)00012-8)
- Resing, J. A., Baker, E. T., Lupton, J. E., Walker, S. L., Butterfield, D. A., Massoth, G. J., & Nakamura, K. (2009). Chemistry of hydrothermal plumes above submarine volcanoes of the Mariana Arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *10*(2), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2008GC002141>
- Resing, J. A., & Sansone, F. J. (1999). The chemistry of lava-seawater interactions: The generation of acidity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(15), 2183-2198. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00193-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00193-3)
- Resing, J. A., Sedwick, P. N., German, C. R., Jenkins, W. J., Moffett, J. W., Sohst, B. M., & Tagliabue, A. (2015). Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. *Nature*, *523*(7559), 200-203. <https://doi.org/10.1038/nature14577>
- Restrepo, G. A., Wood, W. T., & Phrampus, B. J. (2020). Oceanic sediment accumulation rates predicted via machine learning algorithm: Towards sediment characterization on a global scale. *Geo-Marine Letters*, *40*(5), 755-763. <https://doi.org/10.1007/s00367-020-00669-1>
- Revelle, R. (1944). Marine bottom samples collected in the Pacific Ocean by the Carnegie on its seventh cruise [Text/tab-separated-values]. In *Annotated record of the detailed examination of Mn deposits from seventh cruise of the Carnegie (1928-1929)* (Oceanography. Carnegie Institution of Washington, Washington D.C., USA, p. 180). PANGAEA - Data Publisher for Earth & Environmental Science. <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.849094>
- Rijkenberg, M. J. A., Gerringa, L. J. A., Timmermans, K. J., Fischer, A. C., Carolus, V., Maas, L. R. M., Neale, P. J., & De Baar, H. J. W. (2003, avril). *The photoreduction of iron in seawater*. EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Nice (France).
- Rijkenberg, M. J. A., Slagter, H. A., Rutgers van der Loeff, M., van Ooijen, J., & Gerringa, L. J. A. (2018). Dissolved Fe in the Deep and Upper Arctic Ocean with a Focus on Fe Limitation in the Nansen Basin. *Frontiers in Marine Science*, *5*, 88. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00088>
- Rijstenbil, J. W., Derksen, J. W. M., Gerringa, L. J. A., Poortvliet, T. C. W., Sandee, A., van den Berg, M., van Drie, J., & Wijnholds, J. A. (1994). Oxidative stress induced by copper: Defense and damage in the marine planktonic diatom *Ditylum brightwellii*, grown in continuous cultures with high and low zinc levels. *Marine Biology*, *119*(4), 583-590. <https://doi.org/10.1007/BF00354321>
- Rinard Hinga, B. D. (2015). *Ring of fire: An encyclopedia of the Pacific Rim's earthquakes, tsunamis, and volcanoes*. ABC-CLIO.

- Robbins, J. A., & Edgington, D. N. (1975). Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(3), 285-304. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90198-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90198-2)
- Romano, R. L., Liria, C. W., Machini, M. T., Colepicolo, P., & Zambotti-Villela, L. (2017). Cadmium decreases the levels of glutathione and enhances the phytochelatin concentration in the marine dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum*. *Journal of Applied Phycology*, 29(2), 811-820. <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0927-z>
- Roth, É., & Poty, B. (1985). *Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels, applications*. Masson.
- Rougerie, F., Fichez, R., & Déjardin, P. (2004). Geomorphology and Hydrogeology of Selected Islands of French Polynesia: Tikehau (Atoll) and Tahiti (Barrier Reef). In *Developments in Sedimentology* (Vol. 54, p. 475-502). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(04\)80037-2](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(04)80037-2)
- Rousselet, L., de Verneil, A., Doglioli, A. M., Petrenko, A. A., Duhamel, S., Maes, C., & Blanke, B. (2018). Large-to submesoscale surface circulation and its implications on biogeochemical/biological horizontal distributions during the OUTPACE cruise (southwest Pacific). *Biogeosciences*, 15(8), 2411-2431. <https://doi.org/10.5194/bg-15-2411-2018>
- Rubin, K. H., Embley, R. W., Arculus, R. J., & Lupton, J. E. (2013). *Magmatically Greedy Arc Volcanoes of the N. Tofua Segment of the Tonga Arc*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.24894.31041>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* (p. 1-64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Rue, E. L., & Bruland, K. W. (1995). Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 117-138. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00031-L](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00031-L)
- Rue, E. L., & Bruland, K. W. (1997). The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment. *Limnology and Oceanography*, 42(5), 901-910. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.5.0901>
- Rueter, J. G., Hutchins, D. A., Smith, R. W., & Unsworth, N. L. (1992). Iron nutrition of *Trichodesmium*. In E. J. Carpenter, D. G. Capone, & J. G. Rueter (Éds.), *Marine Pelagic Cyanobacteria: Trichodesmium and other Diazotrophs* (p. 289-306). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-015-7977-3\\_19](https://doi.org/10.1007/978-94-015-7977-3_19)
- Ruipérez, F., Mujika, J. I., Ugalde, J. M., Exley, C., & Lopez, X. (2012). Pro-oxidant activity of aluminum: Promoting the Fenton reaction by reducing Fe(III) to Fe(II). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 117, 118-123. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.09.008>
- Saito, M. A., & Moffett, J. W. (2001). Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. *Marine Chemistry*, 75(1-2), 49-68. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00025-1)
- Sanchez-Cabeza, J. A., & Ruiz-Fernández, A. C. (2012). 210Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 183-200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.024>
- Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2011). Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation. *Nature Geoscience*, 4(3), 145-150. <https://doi.org/10.1038/ngeo1088>
- Santana-Casiano, J. M., González-Dávila, M., Fraile-Nuez, E., de Armas, D., González, A. G., Domínguez-Yanes, J. F., & Escánez, J. (2013). The natural ocean acidification and fertilization event caused by the submarine eruption of El Hierro. *Scientific Reports*, 3(1), 1140. <https://doi.org/10.1038/srep01140>
- Sarmiento, J. L., & Gruber, N. (2006). *Ocean biogeochemical dynamics*. Princeton University Press.
- Satoh, M., Hirachi, Y., Yoshioka, A., Kobayashi, M., & Oyama, Y. (2002). Determination of cellular levels of nonprotein thiols in phytoplankton and their correlations with susceptibility to mercury. *Journal of Phycology*, 38(5), 983-990. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2002.t01-1-01223.x>

- Satoh, M., Karaki, E., Kakehashi, M., Okazaki, E., Gotoh, T., & Oyama, Y. (1999). Heavy-metal induced changes in non-proteinaceous thiol levels and heavy-metal binding peptide in *Tetraselmis tetrathele* (Prasinophyceae). *Journal of Phycology*, 35(5), 989-994. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.1999.3550989.x>
- Sayles, F. L., & Bischoff, J. L. (1973). Ferromanganoan sediments in the equatorial East Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 19(3), 330-336. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(73\)90083-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(73)90083-6)
- Scheller, H. V., Huang, B., Hatch, E., & Goldsbrough, P. B. (1987). Phytochelatin Synthesis and Glutathione Levels in Response to Heavy Metals in Tomato Cells. *Plant Physiology*, 85(4), 1031-1035. <https://doi.org/10.1104/pp.85.4.1031>
- Schine, C. M. S., Alderkamp, A.-C., van Dijken, G., Gerringa, L. J. A., Sergi, S., Laan, P., van Haren, H., van de Poll, W. H., & Arrigo, K. R. (2021). Massive Southern Ocean phytoplankton bloom fed by iron of possible hydrothermal origin. *Nature Communications*, 12(1), 1211. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21339-5>
- Schlitzer, R. (2016). *Ocean Data View*. <https://odv.awi.de>
- Schlitzer, R., Anderson, R. F., Dodas, E. M., Lohan, M., Geibert, W., Tagliabue, A., Bowie, A., Jeandel, C., Maldonado, M. T., Landing, W. M., Cockwell, D., Abadie, C., Abouchami, W., Achterberg, E. P., Agather, A., Aguiar-Islas, A., van Aken, H. M., Andersen, M., Archer, C., ... Zurbrück, C. (2018). The GEOTRACES Intermediate Data Product 2017. *Chemical Geology*, 493, 210-223. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.040>
- Schlosser, C., Klar, J. K., Wake, B. D., Snow, J. T., Honey, D. J., Woodward, E. M. S., Lohan, M. C., Achterberg, E. P., & Moore, C. M. (2014). Seasonal ITCZ migration dynamically controls the location of the (sub)tropical Atlantic biogeochemical divide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(4), 1438-1442. <https://doi.org/10.1073/pnas.1318670111>
- Schmidt, S., Howa, H., Diallo, A., Martín, J., Cremer, M., Duros, P., Fontanier, C., Deflandre, B., Metzger, E., & Mulder, T. (2014). Recent sediment transport and deposition in the Cap-Ferret Canyon, South-East margin of Bay of Biscay. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 104, 134-144. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2013.06.004>
- Scholten, J. C., Fietzke, J., Vogler, S., Rutgers van der Loeff, M. M., Mangini, A., Koeve, W., Waniek, J., Stoffers, P., Antia, A., & Kuss, J. (2001). Trapping efficiencies of sediment traps from the deep Eastern North Atlantic: *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(10), 2383-2408. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00176-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00176-4)
- Selby, M. J. (1985). *Earth's changing surface: An introduction to geomorphology*. Clarendon Press; Oxford University Press.
- Shaked, Y., Kustka, A. B., & Morel, F. M. M. (2005). A general kinetic model for iron acquisition by eukaryotic phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 50(3), 872-882. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.3.0872>
- Shiozaki, T., Kodama, T., & Furuya, K. (2014). Large-scale impact of the island mass effect through nitrogen fixation in the western South Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 41(8), 2907-2913. <https://doi.org/10.1002/2014GL059835>
- Siebert, L., Simkin, T., & Kimberly, P. (2010). *Volcanoes of the world* (3rd ed). Smithsonian Institution.
- Slemons, L. O., Murray, J. W., Resing, J., Paul, B., & Dutrieux, P. (2010). Western Pacific coastal sources of iron, manganese, and aluminum to the Equatorial Undercurrent. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(3), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GB003693>
- Smith, G., & Bruland, K. (2011). *Dissolved trace metal reference samples for the GEOTRACES program*. [https://geotracesold.sedoo.fr/images/stories/documents/intercalibration/Files/Reference\\_Samples\\_November11/ReadME\\_Nov2011.pdf](https://geotracesold.sedoo.fr/images/stories/documents/intercalibration/Files/Reference_Samples_November11/ReadME_Nov2011.pdf)
- Sorte, K., & Basak, A. (2010). Development of a modified copper-cadmium reduction method for rapid assay of total nitric oxide. *Analytical Methods*, 2(7), 944. <https://doi.org/10.1039/c0ay00029a>
- Stauber, J. L., & Davies, C. M. (2000). Use and limitations of microbial bioassays for assessing copper bioavailability in the aquatic environment. *Environmental Reviews*, 8(4), 255-301.



- Stedmon, C. A., & Bro, R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis, a tutorial: Fluorescence-PARAFAC analysis of DOM. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11), 572-579. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.572>
- Stoffers, P., Worthington, T. J., Schwarz-Schampera, U., Hannington, M. D., Massoth, G. J., Hekinian, R., Schmidt, M., Lundsten, L. J., Evans, L. J., Vaiomo'unga, R., & Kerby, T. (2006). Submarine volcanoes and high-temperature hydrothermal venting on the Tonga arc, southwest Pacific. *Geology*, 34(6), 453. <https://doi.org/10.1130/G22227.1>
- Stuart, R. K., Brahmsha, B., Busby, K., & Palenik, B. (2013). Genomic island genes in a coastal marine *Synechococcus* strain confer enhanced tolerance to copper and oxidative stress. *The ISME Journal*, 7(6), 1139-1149. <https://doi.org/10.1038/ismej.2012.175>
- Stuart, R. K., Dupont, C. L., Johnson, D. A., Paulsen, I. T., & Palenik, B. (2009). Coastal Strains of Marine *Synechococcus* Species Exhibit Increased Tolerance to Copper Shock and a Distinctive Transcriptional Response Relative to Those of Open-Ocean Strains. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(15), 5047-5057. <https://doi.org/10.1128/AEM.00271-09>
- Sunda, W. G. (1994). Trace Metal/Phytoplankton Interactions in the Sea. In G. Bidoglio & W. Stumm (Éds.), *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives* (p. 213-247). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-1024-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-017-1024-4_9)
- Sunda, W. G., & Huntsman, S. A. (1995). Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 189-206. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00035-P](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00035-P)
- Sunda, W. G., & Huntsman, S. A. (1998). Interactive effects of external manganese, the toxic metals copper and zinc, and light in controlling cellular manganese and growth in a coastal diatom. *Limnology and Oceanography*, 43(7), 1467-1475. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.7.1467>
- Suthers, I. M., Young, J. W., Baird, M. E., Roughan, M., Everett, J. D., Brassington, G. B., Byrne, M., Condie, S. A., Hartog, J. R., Hassler, C. S., Hobday, A. J., Holbrook, N. J., Malcolm, H. A., Oke, P. R., Thompson, P. A., & Ridgway, K. (2011). The strengthening East Australian Current, its eddies and biological effects—An introduction and overview. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 58(5), 538-546. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.09.029>
- Tagliabue, A., Aumont, O., & Bopp, L. (2014). The impact of different external sources of iron on the global carbon cycle. *Geophysical Research Letters*, 41(3), 920-926. <https://doi.org/10.1002/2013GL059059>
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.-C., Bowie, A. R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., & Jeandel, C. (2010). Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nature Geoscience*, 3, 252-256. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo818>
- Tagliabue, A., Bowie, A. R., Boyd, P. W., Buck, K. N., Johnson, K. S., & Saito, M. A. (2017). The integral role of iron in ocean biogeochemistry. *Nature*, 543(7643), 51-59. <https://doi.org/10.1038/nature21058>
- Tagliabue, A., Bowie, A. R., DeVries, T., Ellwood, M. J., Landing, W. M., Milne, A., Ohnemus, D. C., Twining, B. S., & Boyd, P. W. (2019). The interplay between regeneration and scavenging fluxes drives ocean iron cycling. *Nature Communications*, 10(1), 4960. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12775-5>
- Tagliabue, A., Mtshali, T., Aumont, O., Bowie, A. R., Klunder, M. B., Roychoudhury, A. N., & Swart, S. (2012). A global compilation of dissolved iron measurements: Focus on distributions and processes in the Southern Ocean. *Biogeosciences*, 9(6), 2333-2349. <https://doi.org/10.5194/bg-9-2333-2012>
- Tagliabue, A., & Resing, J. (2016). Impact of hydrothermalism on the ocean iron cycle. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2081), 20150291. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0291>
- Talley, L. D., Pickard, G. L., & Emery, W. J. (Éds.). (2011). *Descriptive physical oceanography: An introduction* (6th ed). Academic Press.
- Talley, L. D., Sparrow, M., Chapman, P., & Gould, J. (2007). *Pacific Ocean*. National Oceanography Center.

- Tang, D., Hung, C.-C., Warnken, K. W., & Santschi, P. H. (2000). The distribution of biogenic thiols in surface waters of Galveston Bay. *Limnology and Oceanography*, 45(6), 1289-1297. <https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.6.1289>
- Tappin, D. R., Bruns, T. R., & Geist, E. L. (1994). Rifting of the Tonga/Lau Ridge and Formation of the Lau Backarc Basin: Evidence from Site 840 on the Tonga Ridge. *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, 135 *Scientific Results*. [https://www.academia.edu/54288858/Rifting\\_of\\_the\\_Tonga\\_Lau\\_Ridge\\_and\\_Formation\\_of\\_the\\_Lau\\_Backarc\\_Basin\\_Evidence\\_from\\_Site\\_840\\_on\\_the\\_Tonga\\_Ridge](https://www.academia.edu/54288858/Rifting_of_the_Tonga_Lau_Ridge_and_Formation_of_the_Lau_Backarc_Basin_Evidence_from_Site_840_on_the_Tonga_Ridge)
- Tarasov, V. G. (2006). Effects of Shallow-Water Hydrothermal Venting on Biological Communities of Coastal Marine Ecosystems of the Western Pacific. In *Advances in Marine Biology* (Vol. 50, p. 267-421). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0065-2881\(05\)50004-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2881(05)50004-X)
- Taylor, B., & Martinez, F. (2003). Back-arc basin basalt systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(3-4), 481-497. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00167-5)
- Taylor, F. J. R. (Éd.). (1987). *The Biology of dinoflagellates*. Blackwell Scientific Publications.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: Its composition and evolution: an examination of the geochem. record preserved in sedimentary rocks*. Blackwell.
- Tchakoute Kouamo, H., Elimbi, A., Mbey, J. A., Ngally Sabouang, C. J., & Njopwouo, D. (2012). The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. *Construction and Building Materials*, 35, 960-969. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.023>
- Tedetti, M., Bigot, L., Turquet, J., Guigue, C., Ferretto, N., Goutx, M., & Cuet, P. (2020). Influence of Freshwater Discharges on Biogeochemistry and Benthic Communities of a Coral Reef Ecosystem (La Réunion Island, Indian Ocean). *Frontiers in Marine Science*, 7, 596165. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.596165>
- Tedetti, M., Marie, L., Röttgers, R., Rodier, M., Van Wambeke, F., Helias, S., Caffin, M., Cornet-Barthaux, V., & Dupouy, C. (2016). Evolution of dissolved and particulate chromophoric materials during the VAHINE mesocosm experiment in the New Caledonian coral lagoon (south-west Pacific). *Biogeosciences*, 13(11), 3283-3303. <https://doi.org/10.5194/bg-13-3283-2016>
- Thomas, W. H., Hollibaugh, J. T., Seibertl, D. L. R., & Wallace, G. T. (1980). Toxicity of a Mixture of Ten Metals to Phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series*, 2, 213-220.
- Tilliette, C., Taillandier, V., Bouruet-Aubertot, P., Grima, N., Maes, C., Montanes, M., Sarthou, G., Vorrath, M.-E., Arnone, V., Bressac, M., González-Santana, D., Gazeau, F., & Guieu, C. (2022). Dissolved iron patterns impacted by shallow hydrothermal sources along a transect through the Tonga-Kermadec arc. *Global Biogeochemical Cycles*. <https://doi.org/10.1029/2022GB007363>
- Timm, C., Bassett, D., Graham, I. J., Leybourne, M. I., de Ronde, C. E. J., Woodhead, J., Layton-Matthews, D., & Watts, A. B. (2013). Louisville seamount subduction and its implication on mantle flow beneath the central Tonga–Kermadec arc. *Nature Communications*, 4(1), 1720. <https://doi.org/10.1038/ncomms2702>
- Tomczak, M. (1999). Some historical, theoretical and applied aspects of quantitative water mass analysis. *Journal of Marine Research*, 57(2), 275-303. <https://doi.org/10.1357/002224099321618227>
- Tomczak, M., & Godfrey, J. S. (2003). *Regional oceanography: An introduction* (2. ed). Daya Publ. House.
- Tomczak, M., & Large, D. G. B. (1989). Optimum multiparameter analysis of mixing in the thermocline of the eastern Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 94(C11), 16141. <https://doi.org/10.1029/JC094iC11p16141>
- Tréguer, P., Nelson, D. M., Van Bennekom, A. J., DeMaster, D. J., Leynaert, A., & Quéguiner, B. (1995). The Silica Balance in the World Ocean: A Re-estimate. *Science*, 268(5209), 375-379. <https://doi.org/10.1126/science.268.5209.375>
- Trocine, R. P., & Trefry, J. H. (1988). Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. *Earth and Planetary Science Letters*, 88(1-2), 1-15. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90041-6)

- Turekian, K. K. (1977). The fate of metals in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(8), 1139-1144. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90109-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90109-0)
- Turner, J. (2002). Zooplankton fecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. *Aquatic Microbial Ecology*, 27, 57-102. <https://doi.org/10.3354/ame027057>
- Turner, J. S., & Turner, J. S. (1979). *Buoyancy Effects in Fluids*. Cambridge University Press.
- Uitz, J., Claustre, H., Morel, A., & Hooker, S. B. (2006). Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 111(C8). <https://doi.org/10.1029/2005JC003207>
- Ussher, S. J., Achterberg, E. P., & Worsfold, P. J. (2004). Marine Biogeochemistry of Iron. *Environmental Chemistry*, 1(2), 67. <https://doi.org/10.1071/EN04053>
- Valsami-Jones, E., Baltatzis, E., Bailey, E. H., Boyce, A. J., Alexander, J. L., Magganas, A., Anderson, L., Waldron, S., & Ragnarsdottir, K. V. (2005). The geochemistry of fluids from an active shallow submarine hydrothermal system: Milos Island, Hellenic Volcanic Arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 148(1-2), 130-151. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2005.03.018>
- van den Berg, C. M. G. (1995). Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 139-157. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00032-M](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00032-M)
- van den Berg, C. M. G., Merks, A. G. A., & Duursma, E. K. (1987). Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 24(6), 785-797. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(87\)90152-1](https://doi.org/10.1016/0272-7714(87)90152-1)
- Verardo, D. J., Froelich, P. N., & McIntyre, A. (1990). Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 analyzer. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 37(1), 157-165. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90034-S](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90034-S)
- Volk, T., & Hoffert, M. I. (2013). Ocean Carbon Pumps: Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO<sub>2</sub> Changes. In E. T. Sundquist & W. S. Broecker (Éds.), *Geophysical Monograph Series* (p. 99-110). American Geophysical Union. <https://doi.org/10.1029/GM032p0099>
- Von Damm, K. L. (1990). Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 18(1), 173-204.
- Von Damm, K. L., Edmond, J. M., Grant, B., Measures, C. I., Walden, B., & Weiss, R. F. (1985). Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 °N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11), 2197-2220. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90222-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90222-4)
- Von Damm, K. L., & Lilley, M. D. (2004). Diffuse flow hydrothermal fluids from 9° 50' N East Pacific Rise: Origin, evolution and biogeochemical controls. In W. S. D. Wilcock, E. F. DeLong, D. S. Kelley, J. A. Baross, & S. Craig Cary (Éds.), *Geophysical Monograph Series* (Vol. 144, p. 245-268). American Geophysical Union. <https://doi.org/10.1029/144GM16>
- Waeles, M., Cotte, L., Pernet-Coudrier, B., Chavagnac, V., Cathalot, C., Leleu, T., Laës-Huon, A., Perhirin, A., Riso, R. D., & Sarradin, P.-M. (2017). On the early fate of hydrothermal iron at deep-sea vents: A reassessment after *in situ* filtration: Fe Sulfide Precipitation Is Very Limited. *Geophysical Research Letters*, 44(9), 4233-4240. <https://doi.org/10.1002/2017GL073315>
- Walker, S. L., & Baker, E. T. (1988). Particle-size distributions within hydrothermal plumes over the Juan de Fuca Ridge. *Marine Geology*, 78(3-4), 217-226. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(88\)90110-7](https://doi.org/10.1016/0025-3227(88)90110-7)
- Walsh, M. J., Goodnow, S. D., Vezeau, G. E., Richter, L. V., & Ahner, B. A. (2015). Cysteine Enhances Bioavailability of Copper to Marine Phytoplankton. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12145-12152. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02112>
- Wang, H., Wang, W., Liu, M., Zhou, H., Ellwood, M. J., Butterfield, D. A., Buck, N. J., & Resing, J. A. (2022). Iron ligands and isotopes in hydrothermal plumes over back-arc volcanoes in the Northeast Lau Basin, Southwest Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 336, 341-352. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.09.026>

- Wang, J. H. (1955). On the Detailed Mechanism of a New Type of Catalase-like Action. *Journal of the American Chemical Society*, 77(18), 4715-4719. <https://doi.org/10.1021/ja01623a007>
- Wang, W.-L., Moore, J. K., Martiny, A. C., & Primeau, F. W. (2019). Convergent estimates of marine nitrogen fixation. *Nature*, 566(7743), 205-211. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0911-2>
- Webb, D. J. (2000). Evidence for Shallow Zonal Jets in the South Equatorial Current Region of the Southwest Pacific. *Journal of Physical Oceanography*, 30(4), 706-720. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2000\)030<0706:EFSZJI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2000)030<0706:EFSZJI>2.0.CO;2)
- Wefer, G., & Fischer, G. (1993). Seasonal patterns of vertical particle flux in equatorial and coastal upwelling areas of the eastern Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(8), 1613-1645. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90019-Y](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90019-Y)
- Whiteside, A., Dupouy, C., Singh, A., Bani, P., Tan, J., & Frouin, R. (2023). Impact of ashes from the 2022 Tonga volcanic eruption on satellite ocean color signatures. *Frontiers in Marine Science*, 9, 1028022. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.1028022>
- Whiteside, A., Dupouy, C., Singh, A., Frouin, R., Menkes, C., & Lefèvre, J. (2021). Automatic Detection of Optical Signatures within and around Floating Tonga-Fiji Pumice Rafts Using MODIS, VIIRS, and OLCI Satellite Sensors. *Remote Sensing*, 13(3), 501. <https://doi.org/10.3390/rs13030501>
- Wong, K. H., Obata, H., Kim, T., Wakuta, Y., & Takeda, S. (2019). Distribution and speciation of copper and its relationship with FDOM in the East China Sea. *Marine Chemistry*, 212, 96-107. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.04.005>
- Worms, I., Simon, D. F., Hassler, C. S., & Wilkinson, K. J. (2006). Bioavailability of trace metals to aquatic microorganisms: Importance of chemical, biological and physical processes on bio-uptake. *Biochimie*, 88(11), 1721-1731. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2006.09.008>
- Wright, D. J., Bloomer, S. H., MacLeod, C. J., Taylor, B., & Goodlife, A. M. (2000). Bathymetry of the Tonga Trench and Forearc: A map series. *Marine Geophysical Researches*, 21, 489-511.
- Wu, J., Boyle, E., Sunda, W., & Wen, L.-S. (2001). Soluble and Colloidal Iron in the Oligotrophic North Atlantic and North Pacific. *Science*, 293(5531), 847-849. <https://doi.org/10.1126/science.1059251>
- Wu, J., & Luther III, G. W. (1994). Size-fractionated iron concentrations in the water column of the western North Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography*, 39(5), 1119-1129. <https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.5.1119>
- Wu, J., Wells, M. L., & Rember, R. (2011). Dissolved iron anomaly in the deep tropical–subtropical Pacific: Evidence for long-range transport of hydrothermal iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2), 460-468. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.024>
- Wu, Y., & Wang, W.-X. (2011). Accumulation, subcellular distribution and toxicity of inorganic mercury and methylmercury in marine phytoplankton. *Environmental Pollution*, 159(10), 3097-3105. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.012>
- Wu, Y., & Wang, W.-X. (2012). Thiol compounds induction kinetics in marine phytoplankton during and after mercury exposure. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 271-278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.024>
- Yang, S., Wang, Z., Huang, X., Wang, W., Sheng, L., & Zhou, Y. (2021). Meteorological feedback and eco-environmental impact of Asian dust: A simulation study. *Atmospheric Environment*, 253, 118350. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118350>
- Yücel, M., Gartman, A., Chan, C. S., & Luther, G. W. (2011). Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. *Nature Geoscience*, 4(6), 367-371. <https://doi.org/10.1038/ngeo1148>
- Zellmer, K. E., & Taylor, B. (2001). A three-plate kinematic model for Lau Basin opening. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(5), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2000GC000106>



- Zenk, M. H. (1996). Heavy metal detoxification in higher plants—A review. *Gene*, 179(1), 21-30. [https://doi.org/10.1016/S0378-1119\(96\)00422-2](https://doi.org/10.1016/S0378-1119(96)00422-2)
- Zhang, H., Che, H., Xia, J., Cheng, Q., Qi, D., Cao, J., & Luo, Y. (2022). Sedimentary CaCO<sub>3</sub> Accumulation in the Deep West Pacific Ocean. *Frontiers in Earth Science*, 10, 857260. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.857260>
- Zhang, Q., Snow, J. T., Holdship, P., Price, D., Watson, P., & Rickaby, R. E. M. (2018). Direct measurement of multi-elements in high matrix samples with a flow injection ICP-MS: Application to the extended *Emiliana huxleyi* Redfield ratio. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(7), 1196-1208. <https://doi.org/10.1039/C8JA00031J>
- Zhang, Z., Fan, W., Bao, W., Chen, C.-T. A., Liu, S., & Cai, Y. (2020). Recent Developments of Exploration and Detection of Shallow-Water Hydrothermal Systems. *Sustainability*, 12(21), 9109. <https://doi.org/10.3390/su12219109>
- Zhurbas, V., & Oh, I. S. (2004). Drifter-derived maps of lateral diffusivity in the Pacific and Atlantic Oceans in relation to surface circulation patterns. *Journal of Geophysical Research*, 109(C5), C05015. <https://doi.org/10.1029/2003JC002241>
- Zierenberg, R. A., Adams, M. W. W., & Arp, A. J. (2000). Life in extreme environments: Hydrothermal vents. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(24), 12961-12962. <https://doi.org/10.1073/pnas.210395997>





# Annexes

L'équipage de l'ATALANTE durant la campagne TONGA (Hubert Bataille)



*“ Je ne sais pas qui a imaginé le nom de Persévérance, mais je trouve l'idée extraordinaire, car persévérer, c'est une des grandes qualités du chercheur. Persévérance est un nom que l'on pourrait donner à tous les projets scientifiques du monde entier. ”*

**Jacques Arnould, à propos du rover martien Persévérance**



# Matériel supplémentaire du chapitre II : “Matériel et méthodes”

## 1. Figures

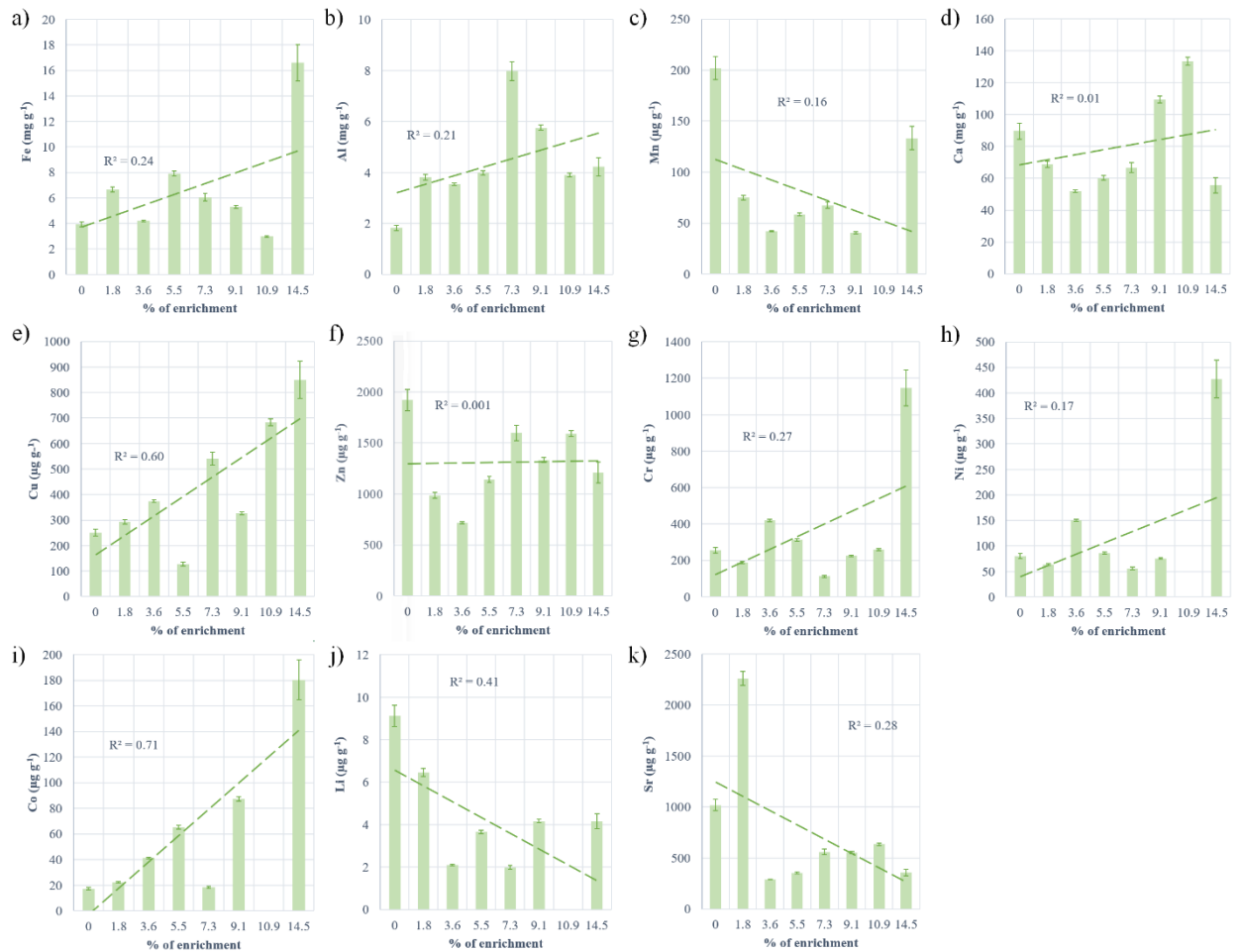


Figure II-S1. Concentration en métaux par g de matière collectée au sein des pièges de chaque minicosme durant l'expérience avec (a) le fer (Fe), (b) l'aluminium (Al), (c) le manganèse (Mn), (d) le calcium (Ca), (e) le cuivre (Cu), (f) le zinc (Zn), (g) le chrome (Cr), (h) le nickel (Ni), (i) le cobalt (Co), (j) le lithium (Li) et (k) le strontium (Sr).

# Matériel supplémentaire du chapitre III : “Dissolved iron patterns impacted by shallow hydrothermal sources through a transect along the Tonga-Kermadec Arc”

## 1. Introduction

**Text III-S1** describes the complete methodology of the Lagrangian Particle Tracking Experiments (LPTE). **Text III-S2** describes the methodology used to estimate the total vertical fluxes at LD 5-T5. **Text III-S3** describes the sampling and analytical protocol used to measure particulate iron.

**Figure III-S1** shows various bathymetric maps of the cruise transect as well as the two higher resolution transects conducted over the shallow hydrothermal sources. **Figure III-S2** shows the multibeam echosounder image obtained over the hydrothermal source at station LD 5. **Figure III-S3** contains the temperature-parameter profiles that allowed the identification of the end-members for the extended optimum multiparameter analysis (eOMP). **Figure III-S4** presents the residuals obtained for each parameter from the eOMP along the cruise section. **Figure III-S5** represents the property-property profiles of the dataset used for the eOMP and the properties of the defined end-members. **Figures III-S6, S7 and S8** compile the results of the Lagrangian Particle Tracking Experiment (LPTE) for the eastern, central, and western portions of the cruise transect, respectively. **Figures III-S9 and S10** show the trajectories of the SVP drifters and Argo floats, respectively. **Figure III-S11** shows oxygen, carbon dioxide, pH and methane profiles over the identified hydrothermal source at LD 5-T5.

**Table III-S1** lists the analytical conditions and validation of the dissolved iron (DFe) measurements by Flow Injection Analysis and Chemiluminescence detection (FIA-CL). **Table III-S2** includes descriptions of the three LPTE analyses performed and associated statistics.

## 2. Texts

### 2.1. *Text III-S1: Lagrangian Particle Tracking Experiment*

To strengthen the eOMP analysis, a Lagrangian Particle Tracking Experiment (LPTE) was conducted to determine the main origin of the water masses crossing the cruise transect and thus ensure the robustness and reliability of the defined end-member zones. The Ariane Lagrangian analysis software (<http://www.univ-brest.fr/lpo/ariane>) and a numerical dataset from a global ocean circulation model were used to perform this analysis. This approach is similar to that performed by [Artigue et al. \(2020\)](#), however, a different method for seeding the numerical particles was chosen.

The dataset consists of 3D current fields (U, V and W) from the ORCA025 configuration of the Nucleus for European Modelling of the Ocean (NEMO; [Gurvan et al., 2019](#)). The horizontal resolution is  $1/4^\circ$  (~27 km at the equator, with 1442 points in longitude and 1021 in latitude) and the number of vertical levels is 75 with a higher resolution at the surface (i.e., ~1 m thick for the first vertical levels) that decreases towards the deep ocean (i.e., ~200 m thick for the last vertical levels). To represent the bottom topography more accurately in the model, partial steps were used for the water column bottom grid cells. Current fields are available monthly from January 1958 to December 2015. Details, specifics, and validation of the ORCA025 configuration can be found in [Barnier et al. \(2006\)](#).

The Ariane application ([Blanke & Raynaud, 1997](#)) allows the exact computation of 3D trajectories of numerical particles in stationary and non-divergent transport fields defined on a C-grid ([Arakawa & Lamb, 1977](#)). Following an algorithm described by [Blanke et al. \(1999\)](#), it is possible to deduce from these trajectories the exact current function that describes the path traveled and the intensity of water masses from one section to another. Ariane proposes either to position the numerical particles “by hand” in the same way as [Artigue et al. \(2020\)](#), or as we chose in this study, to let the application automatically instrument the transport from an initial section where the particles will be released (this section was defined as vertical at the level of the cruise transect), to final particle interception sections (also vertical) sufficiently far from the transect to contain the eOMP end-members.



The initial section circumscribing the cruise transect is represented by red rectangles centered at latitude 20 °S and defined between longitudes 175 °E and 165 °W (see **Figures III-S6, S7 and S8**). Interception sections, sufficiently spaced to contain the end-members, surround the initial section to the north (16 °N), east (70 °W), south (60 °S), and west (150 °E) of the Pacific Ocean (see **Figures III-S6, S7 and S8**). While surface water mass transport between the end-member zone and the cruise transect is generally quite rapid (i.e., a few years to a few decades), transfer times can range from decades to hundreds of years for intermediate and deep waters. We therefore chose to loop the time series six times from 1958 to 2015 (58 years) to obtain a 348-year time series. We set up the Ariane application to instrument the initial section monthly for the last five years of our time series and to integrate the backward trajectories. The initial section, representing the cruise near-latitudinal transect, is subdivided into three sections following longitude: the western part (i.e., Melanesian waters comprising SD 2 and 3; 175 °E-179 °W), the central part (i.e., Lau Basin including SD 4, 11 and 12 as well as LD 5 and 10; 179-174.5 °W) and the eastern part (i.e., South Pacific gyre comprising SD 6, 7 and 8; 174.5-165 °W). Vertical sections corresponding to each end-member were also defined at five depth ranges: between 0-258 m (STUW), 258-536 m (WSPCW), 536-1583 m (AAIW), 1583-3418 m (PDW) and > 3418 m (LCDW). All this information is summarized in **Table III-S2**, which also displays the statistics of the quantitative results of our Lagrangian analysis.

## 2.2. *Text III-S2: Quantification of total vertical fluxes at LD 5-T5*

For this purpose, it was assumed that the rate of change of DFe concentration can be described by a one-dimensional reaction-advection-diffusion equation:

$$\omega \frac{dC}{dz} - \frac{d}{dz} \left( D_z \frac{dC}{dz} \right) = R \quad (1)$$

where  $z$  is the depth (m),  $C$  is the DFe concentration ( $\text{nmol kg}^{-1}$ ),  $\omega$  is the vertical velocity ( $\text{m s}^{-1}$  in the positive downward direction),  $D_z$  is the eddy diffusivity ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) and  $R$  is the net production rate ( $\text{nmol kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ ). Negative production rates indicate consumption of DFe.

An intermediate layer was targeted between the depleted layer at the surface (0-90 m) and the enriched layer above the seafloor (150-200 m). Horizontal transport fluxes were assumed to be negligible in this layer, supposedly less dynamically active than the surface and bottom layers. The “Rate Estimation from Concentration” model developed by [Lettmann et al. \(2012\)](#) was used to estimate the R profiles, providing the inputs for the C,  $\omega$  and  $D_z$  profiles in the 90-150 m depth range. The C and  $D_z$  profiles were measured *in situ* whereas  $\omega$  was specified upward, with a large intensity in the lower part and a very small intensity in the upper part, leading to values of  $-10^{-5}$  m  $s^{-1}$  below 140 m and  $-2 \cdot 10^{-8}$  m  $s^{-1}$  above 130 m, respectively. Boundary conditions were specified as buffer concentrations in the depleted surface layer (0 nmol DFe  $kg^{-1}$ ) and in the enriched bottom layer (40 nmol DFe  $kg^{-1}$ ).

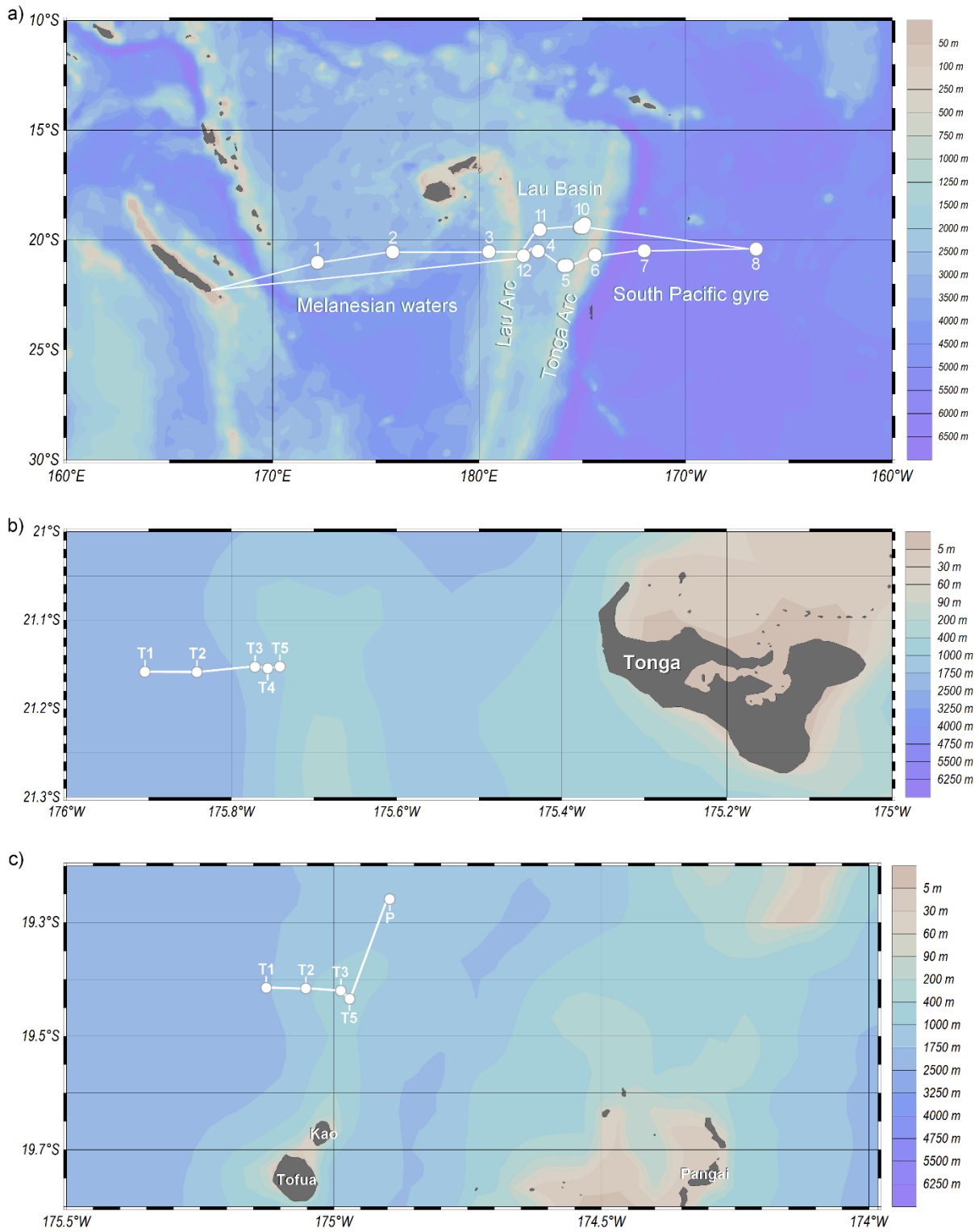
The modeled DFe and rate profiles were determined to satisfy equilibrium given the inputs profiles. Total fluxes (advective and diffusive) across the upper and lower boundaries were also estimated by the model.

### 2.3. *Text III-S3: Sampling and analytical protocol for particulate iron measurements*

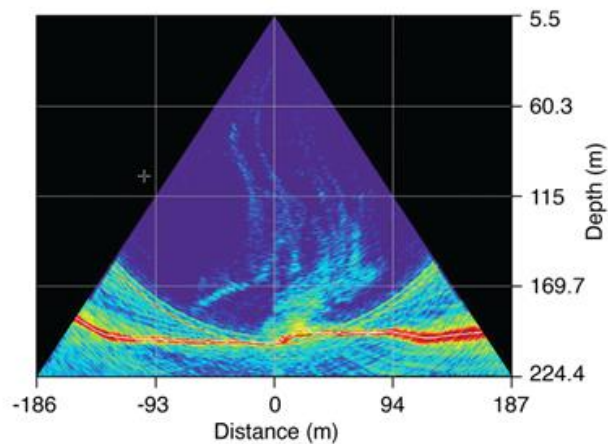
Seawater samples were collected according to the GEOTRACES guidelines (<http://www.geotraces.org/images/Cookbook.pdf>) from depth profiles using 24 GO-FLO bottles (12 L) with a Teflon inner coating. Bottles were mounted on a Trace Metal clean Rosette (TMR, General Oceanics Inc., Model 1018 Intelligent Rosette) attached to a 6 mm Kevlar<sup>®</sup> line. Sample bottles and equipment cleaning protocols also followed the GEOTRACES cookbook. Upon recovery of the TMR on board, the entire rosette was transferred inside a trace-metal clean ISO-7 container equipped with a class 100 laminar flow hood. The bottles were inverted three times to avoid particle sedimentation and pressurized to < 8 psi with 0.2  $\mu$ m filtered dinitrogen ( $N_2$ , Air Liquide<sup>®</sup>). Samples for particulate iron (PFe) were collected on acid-cleaned 0.45  $\mu$ m pore-size polyethersulfone filters (Supor<sup>®</sup>, 25 mm) mounted on Swinnex<sup>®</sup> filter holders, following [Planquette & Sherrell \(2012\)](#). Samples were then stored frozen at  $-20$  °C until digestion and analysis.

Total particle digestion was performed in a clean-room according to [Planquette & Sherrell \(2012\)](#). PFe measurements were performed by an Element XR<sup>TM</sup> high-resolution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-SF-ICP-MS) instrument (Thermo Fisher, Bremen, Germany) at the Pôle Spectrométrie Océan (IFREMER, France). The method employed was similar to that of [Planquette & Sherrell \(2012\)](#).

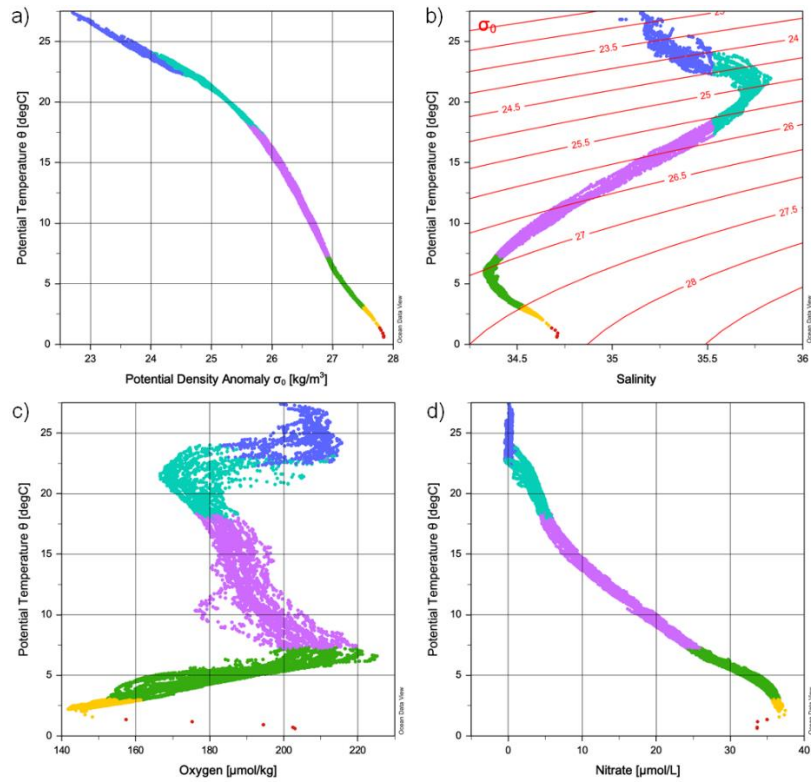
### 3. Figures



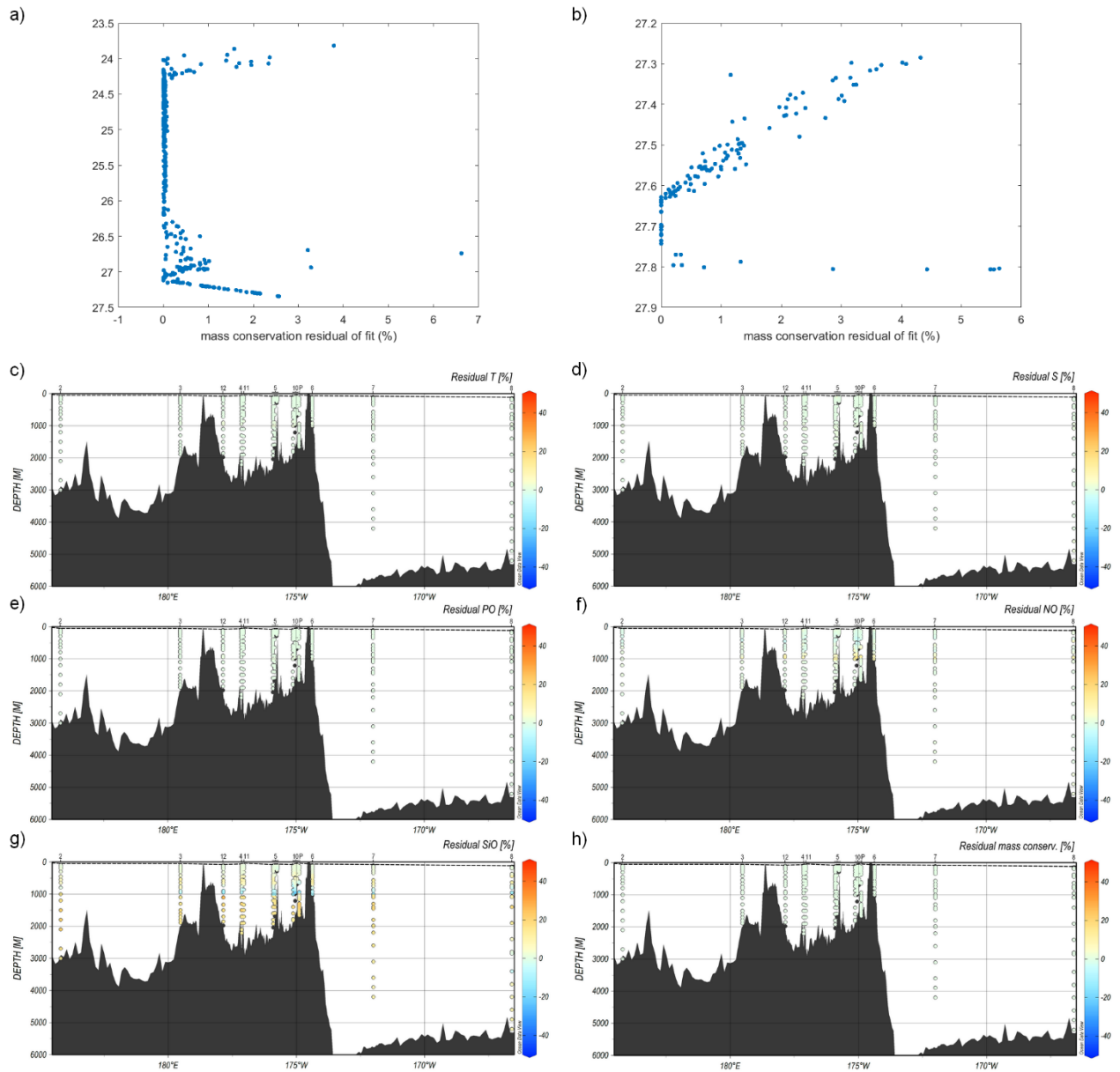
**Figure III-S1.** (a) Transect of the TONGA cruise superimposed on ocean bathymetric scale (m). The white dots represent the stations sampled during the cruise and the white lines represent the path followed by the R/V L'ATALANTE. The different geographical areas of the region are shown in white. Melanesian waters are located west of the Lau Arc. The Lau Basin is located between the Lau and Tonga Arcs. The South Pacific gyre is located east of the Tonga Arc. (b) Bathymetric map illustrating the short transect conducted at the long-duration station LD 5 (five substations in total), with T5 being the sub-station located above the hydrothermal source studied. (c) Bathymetric map illustrating the short transect conducted at the long-duration station LD 10 (five substations in total), with T5 being the sub-station located above the studied hydrothermal source. "P" refers to the Proxnov sub-station studied as part of LD 10 due to the recent New Late'iki eruption (19.18 °S, 174.87 °W).



**Figure III-S2.** Acoustic anomaly observed at LD 5-T5 using a multibeam echosounder. The image was obtained from the EM-710 system (70-110 kHz) showing hydrothermal gas and fluid emissions from the seafloor (Bonnet et al., in rev.).



**Figure III-S3.** Property-property profiles used to identify water masses (i.e., end-members) suspected of contributing to the cruise transect. These profiles contain the full dataset collected for each parameter during the cruise. Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) was plotted with (a) potential density anomaly, (b) salinity, (c) oxygen and (d) nitrate concentrations. Colors represent the layers of each distinct water mass: light blue for the surface waters (ASW), cyan for the Subtropical Underwater (STUW), purple for the Western South Pacific Central Water (WSPCW), green for the Antarctic Intermediate Water (AAIW), yellow for the Pacific Deep Water (PDW) and red for the Lower Circumpolar Deep Water (LCDW).



**Figure III-S4.** Residuals expressed as a percentage of the two vertical domains in which the extended optimum multiparameter analysis (eOMP) was performed independently: **(a)** upper and **(b)** lower domains. Sections present residuals in % of temperature **(c)**, salinity **(d)**, PO **(e)**, NO **(f)**, SiO **(g)** and mass conservation **(h)** along the transect. PO, NO and SiO are quasi-conservative parameters of nitrate, phosphate and silicate, respectively. Note that obtaining calculated hydrographic properties greater than those observed leads to positive residual values and conversely for negative residual values. The black dotted line represents the limit above which the eOMP could not be applied (i.e., due to non-conservative parameters in the surface layer and residuals > 5%). The black dots represent the samples for which the eOMP could not be performed.

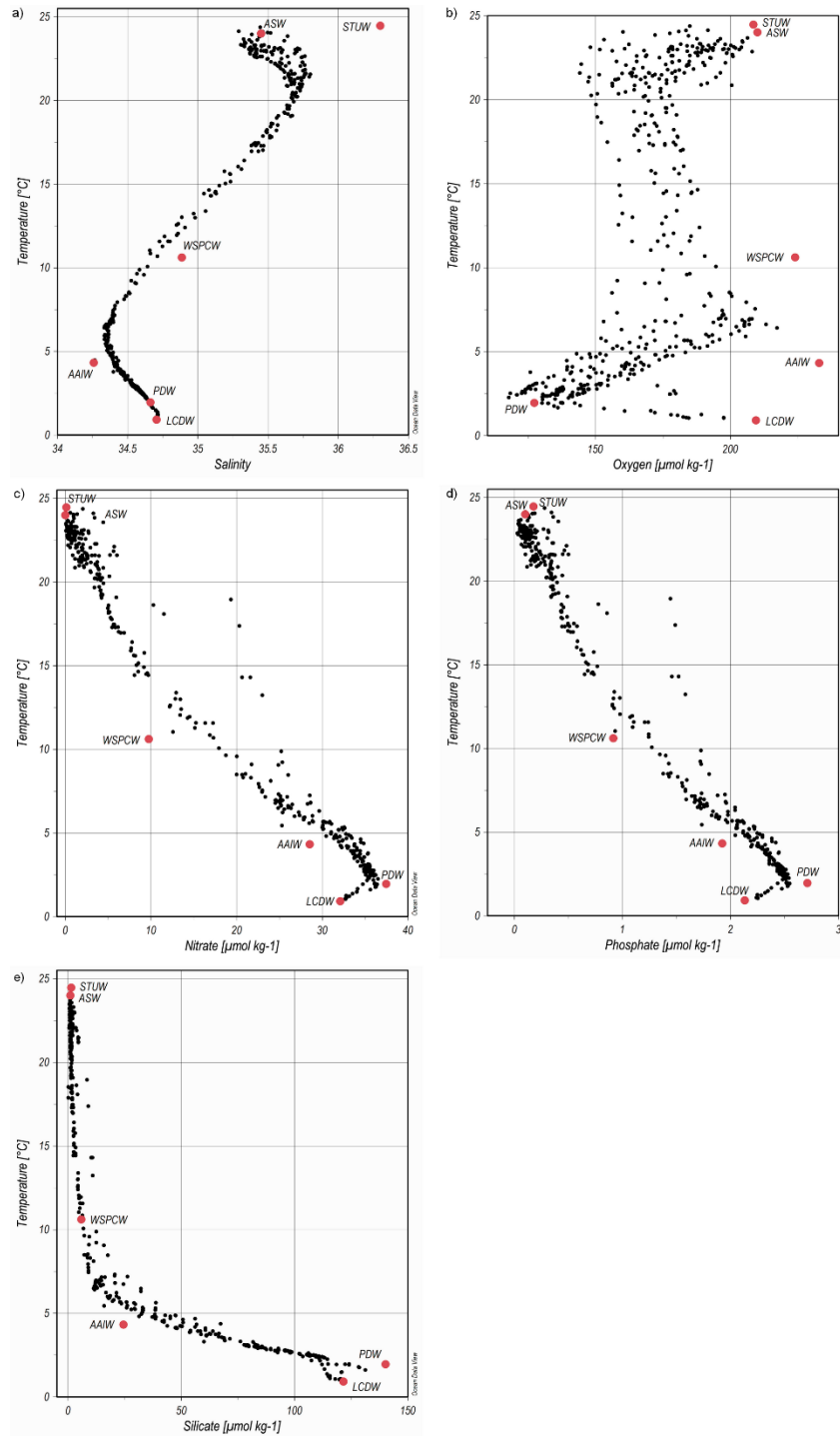


Figure III-S5. Temperature-property profiles as a function of (a) salinity, (b) oxygen, (c) nitrate, (d) phosphate and (e) silicate concentrations from the cruise dataset used for the extended multiparameter analysis (eOMP) analysis (black dots). The red dots represent the properties of the defined end-members. See Figure III-S1 for end-member acronyms.



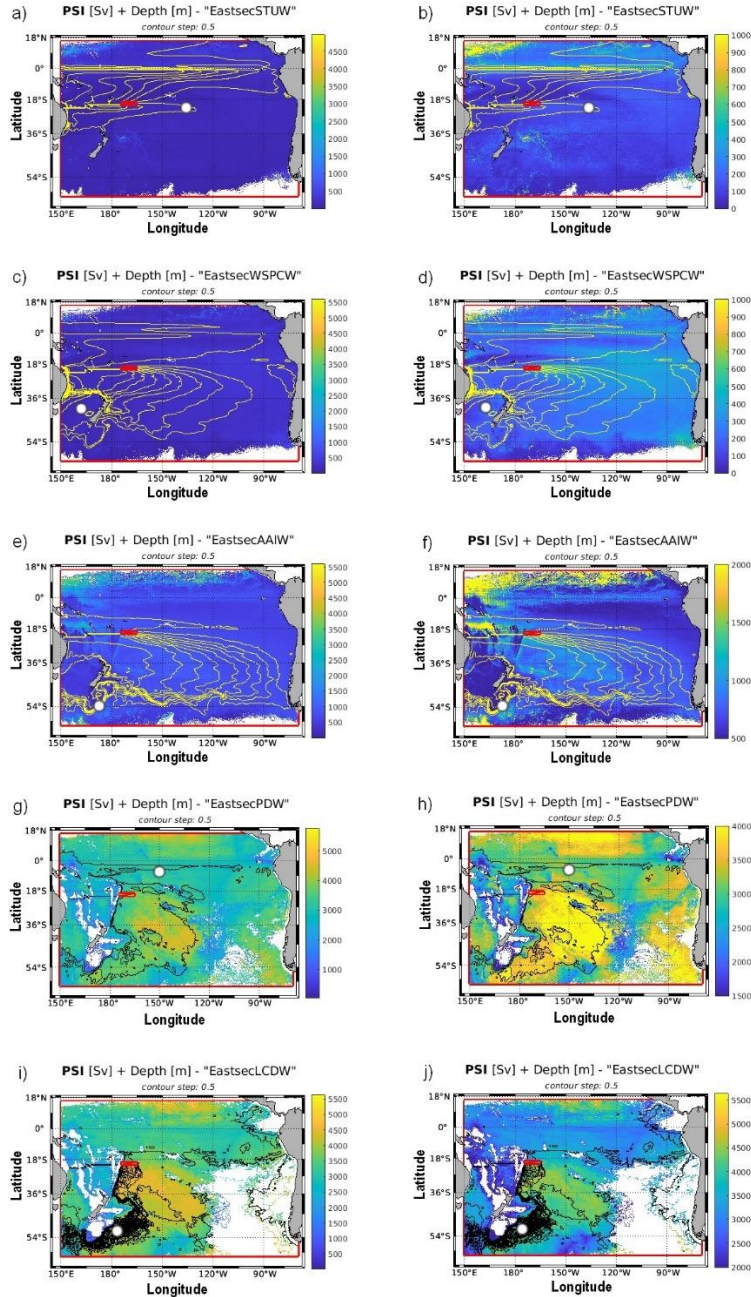


Figure III-S6. Particle trajectories computed by the Lagrangian Particle Tracking Experiment (LPTE) showing the origin of the particles and the most common paths used to reach the eastern part of the transect (i.e., South Pacific gyre). Results are presented for each end-member with two different depth scales: STUW over the entire water column depth (a) and between 0 and 1000 m (b), WSPCW over the entire water column depth (c) and between 0 and 1000 m (d), AAIW over the entire water column depth (e) and between 500 and 2000 m (f), PDW over the entire water column depth (g) and between 1500 and 4000 m (h) and LCDW over the entire water column depth (i) and between 2000 and 5500 m (j). The red rectangle represents the eastern portion of the cruise transect (from 174.5 to 165 °W), centered at 20 °S and including SD 6, 7 and 8. The yellow and black lines represent the main trajectories of the particles. The white circle on each graph represents the position of the analyzed end-member. The red lines represent the interception sections surrounding the initial section to the north (16 °N), east (70 °W), south (60 °S), and west (150 °E) of the Pacific Ocean.

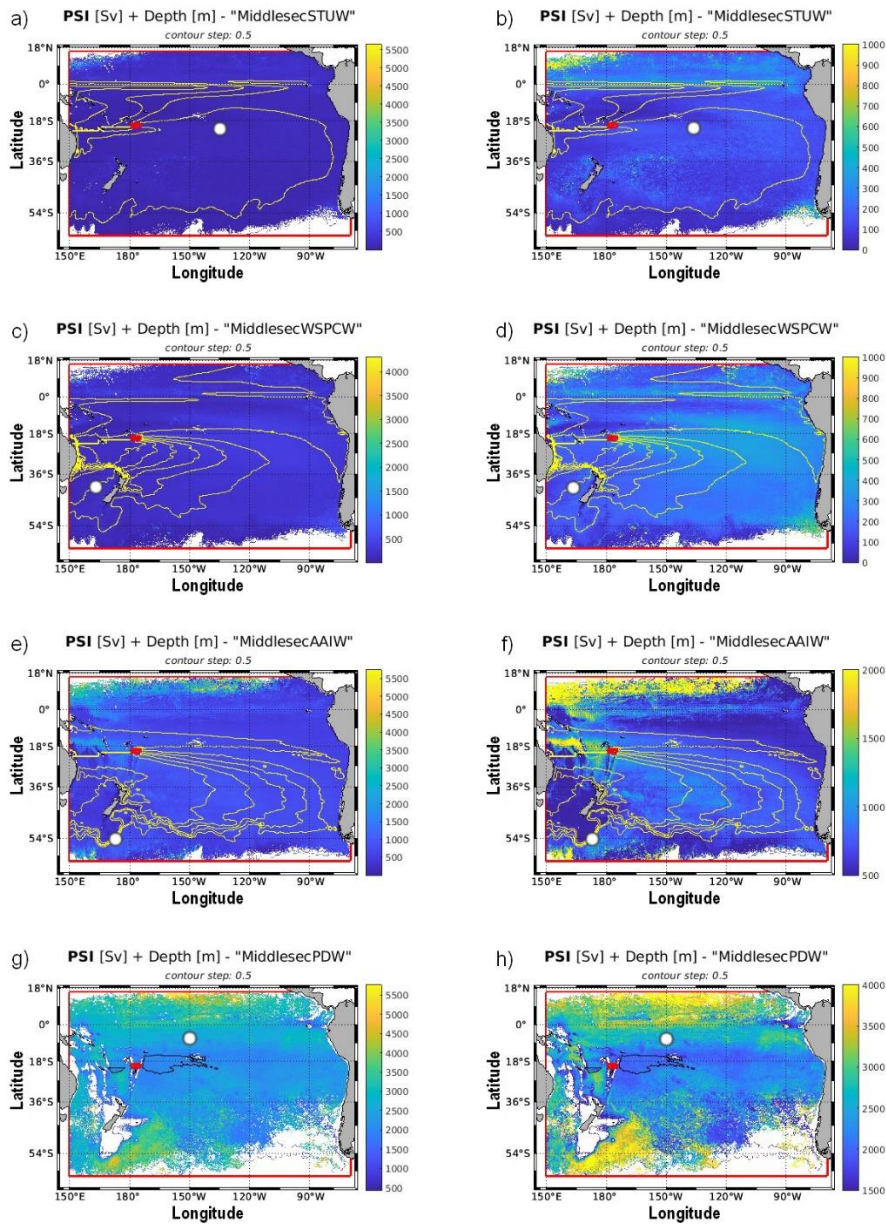


Figure III-S7. Particle trajectories computed by the Lagrangian Particle Tracking Experiment (LPTE) showing the origin of the particles and the most common paths used to reach the middle part of the transect (i.e., Lau Basin). Results are presented for each end-member with two different depth scales: STUW over the entire water column depth (a) and between 0 and 1000 m (b), WSPCW over the entire water column depth (c) and between 0 and 1000 m (d), AAIW over the entire water column depth (e) and between 500 and 2000 m (f) and PDW over the entire water column depth (g) and between 1500 and 4000 m (h). The red rectangle represents the central portion of the cruise transect (from 179 to 174.5 °W), centered at 20 °S and including SD 4, 11 and 12 as well as LD 5 and 10. The yellow and black lines represent the main trajectories of the particles. The white circle on each graph represents the position of the analyzed end-member. Note that LDCW was too deep relative to the Lau Basin seafloor (central portion of the transect) and therefore was not incorporated into this LPTE analysis. The red lines represent interception sections surrounding the initial section to the north (16 °N), east (70 °W), south (60 °S), and west (150 °E) of the Pacific Ocean.



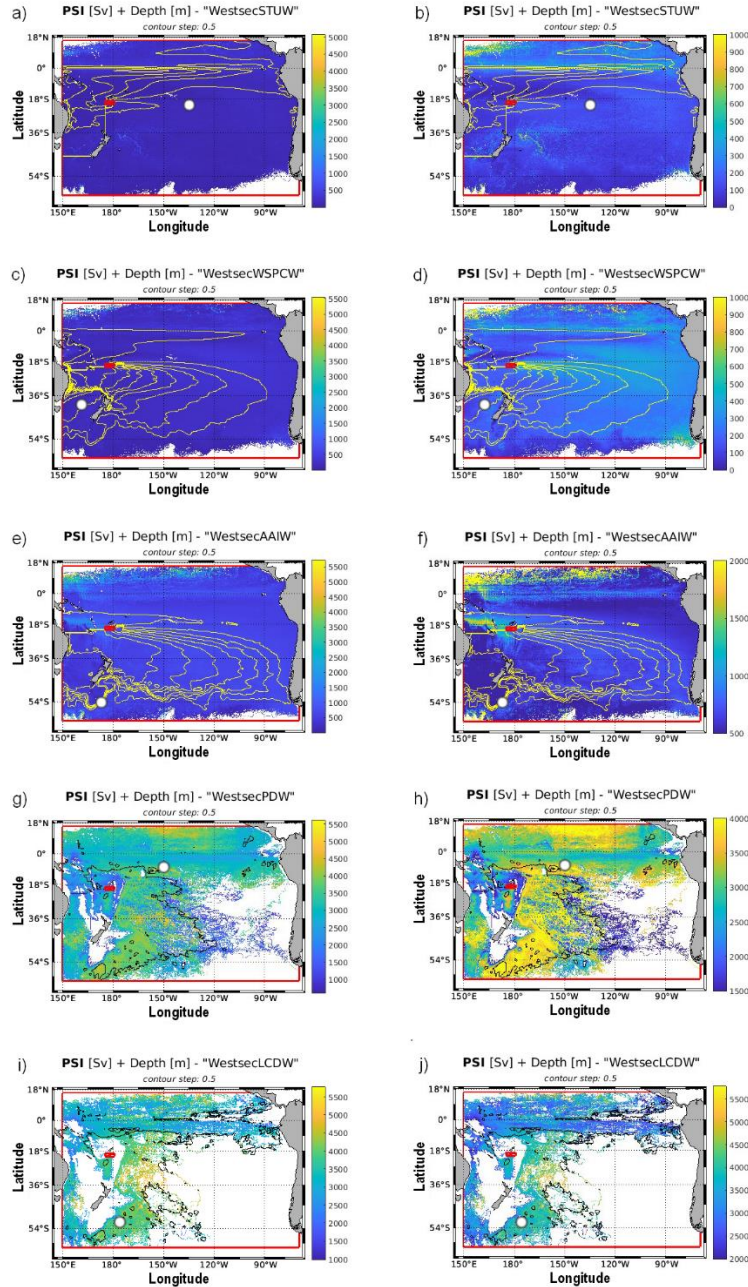


Figure III-S8. Particle trajectories computed by the Lagrangian Particle Tracking Experiment (LPTE) showing the origin of the particles and the most common paths used to reach the western part of the transect (i.e., Melanesian waters). Results are presented for each end-member with two different depth scales: STUW over the entire water column depth (a) and between 0 and 1000 m (b), WSPCW over the entire water column depth (c) and between 0 and 1000 m (d), AAIW over the entire water column depth (e) and between 500 and 2000 m (f), PDW over the entire water column depth (g) and between 1500 and 4000 m (h) and LCDW over the entire water column depth (i) and between 2000 and 5500 m (j). The red rectangle represents the western portion of the cruise transect (from 175 °E to 174.5 °W), centered at 20 °S and including SD 2 and 3. The yellow and black lines represent the main trajectories of the particles. The white circle on each graph represents the position of the analyzed end-member. The red lines represent interception sections surrounding the initial section to the north (16 °N), east (70 °W), south (60 °S), and west (150 °E) of the Pacific Ocean.

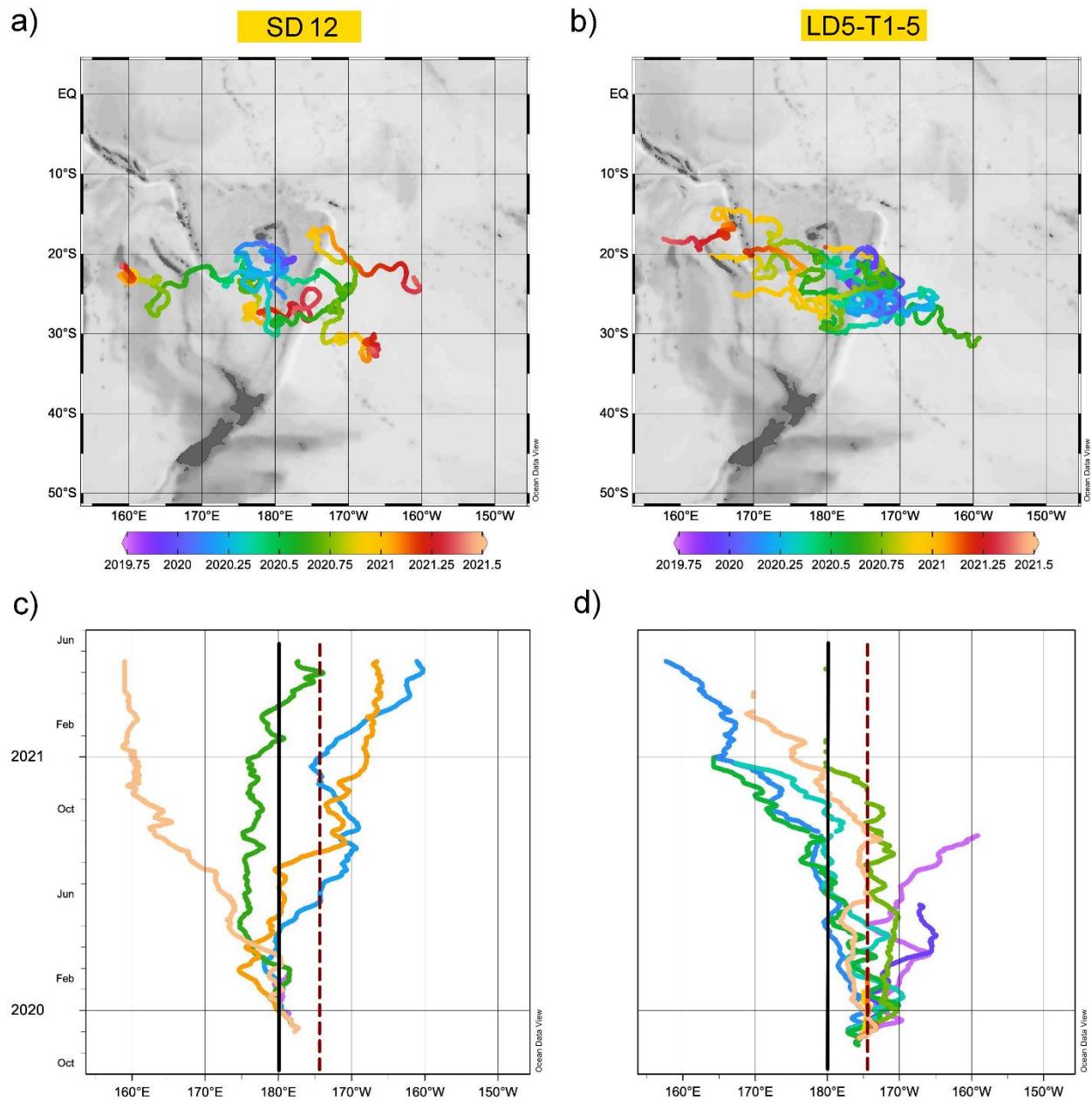
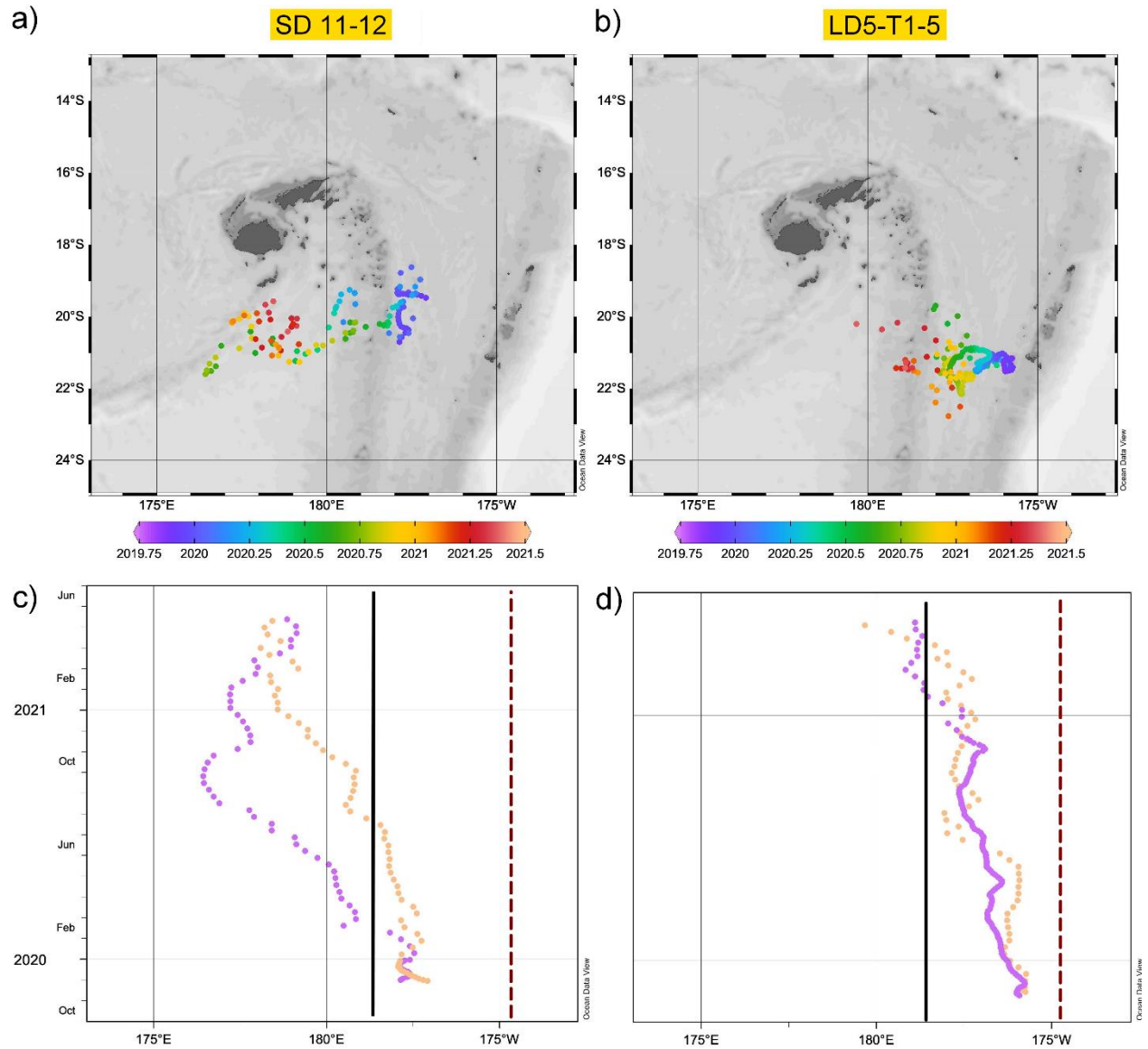
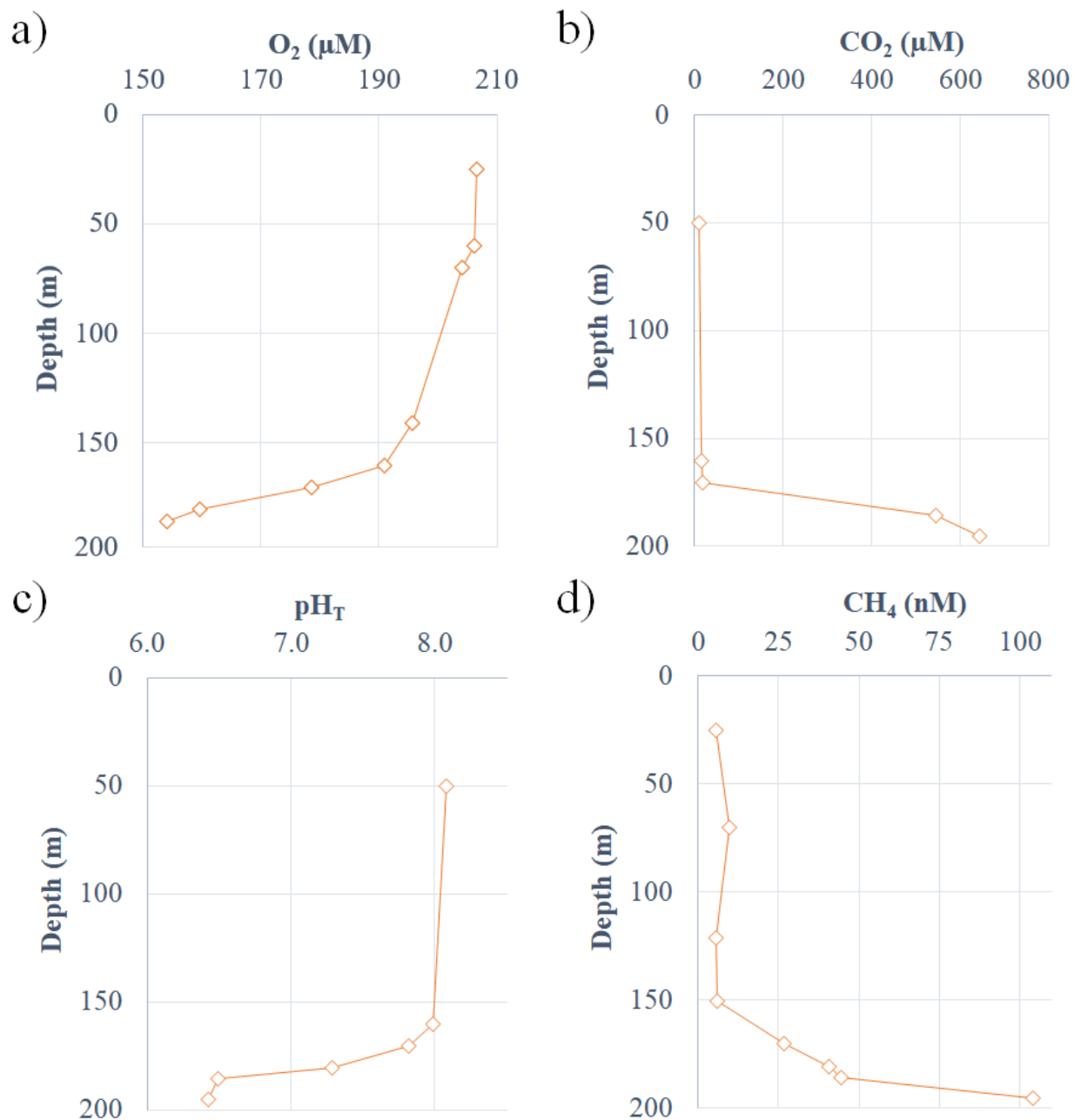


Figure III-S9. Trajectories of SVP drifters released during the cruise at SD 12 (a, c) and at LD 5-T1 and LD 5-T5 (b, d). The two maps represent the 15 m-depth trajectories of all SVP drifters released at SD 12 (a) and at LD 5-T5 and LD 5-T1 (b) as a function of time. The graphs represent the unique trajectories as a function of time of each drifter released at SD 12 (c) and at LD 5-T5 and LD 5-T1 (d), with each color corresponding to the trajectory of one drifter. The black line represents the Lau arc, the red dotted line represents the Tonga arc and the space between the two lines represents the Lau Basin. The laminar departure trajectory in the Lau Basin of the drifters released at SD 12 in the center of the Lau Basin ( $> 100$  km downstream the Tonga arc) (c) and the turbulent departure trajectory of the drifters released at LD 5-T5 and LD 5-T1 in the vicinity of the Tonga arc (d) can be appreciated. Drift velocities in the Lau Basin could be estimated from these trajectories by following the evolution of the drifters' position over a given time period. Thus, a drift velocity in the surface layer (0-15 m) was estimated at  $\sim 11$  km  $d^{-1}$  and residence times were estimated to be about a few weeks.



**Figure III-S10.** Trajectories of ARGO floats released during the cruise at SD 11 and SD 12 (**a, c**) and at LD 5-T1 and LD 5-T5 (**b, d**). The two maps represent the 1000 m-depth trajectories of the floats released at SD 11 and SD 12 (**a**) and at LD 5-T1 and LD 5-T5 (**b**) as a function of time. The graphs represent the unique trajectories as a function of time of each ARGO released at SD 11 and SD 12 (**c**) and at LD 5-T1 and LD 5-T5 (**d**), with each color corresponding to the trajectory of one float. The black line represents the Lau Arc, the red dotted line represents the Tonga Arc and the space between the two lines represents the Lau Basin. Note the predominantly westward trajectory of all floats in the Lau basin but drifting south or north along the Lau arc until finding deep sills to exit. Drift velocities in the Lau Basin could be estimated from these trajectories by following the evolution of the drifters' position over a given time period. Thus, a west drift velocity in the deep layer (1000-1500 m) was estimated at  $\sim 2 \text{ km d}^{-1}$  and residence times within the Lau Basin were estimated to be about several months. Note that due to the shallow depth, the ARGO float released at LD 5-T5 (WMO 6902985) was set at parking depth of 200 m during the first 30 cycles then set to a parking depth of 1000 m. Similarly, the parking depth of the BGC-ARGO float (WMO 6903025) released at LD 5-T1 was set at 1500 m over the first 132 cycles then set to a parking depth of 1000 m. The parking depths of the floats released at SD 11 and 12 (WMO 6902989 and 6902927) were set at 1000 m.



**Figure III-S11.** Vertical profiles of (a) oxygen ( $O_2$ ), (b) carbon dioxide ( $CO_2$ ), (c) pH on the total scale ( $pH_T$ ) and (d) methane ( $CH_4$ ; Bonnet et al., in rev.) above the shallow hydrothermal source identified at the long duration station LD 5-T5. Dissolved  $O_2$  concentrations were obtained using a rosette-mounted CTD SeaBird SBE 9 Plus sensor. Discrete  $pH_T$  data were determined as described in Dickson et al. (2007) using a Cary60 UV spectrophotometer (Agilent©).  $CO_2$  concentrations were determined using  $pH_T$  and total alkalinity measurements according to Lewis & Wallace (1998). Dissolved  $CH_4$  concentrations were determined onboard using the headspace extraction technique followed by GC-FID (Bonnet et al., in rev.). Duplicates were analyzed ashore on a Shimadzu GC-BID coupled to an HS-20 to confirm the onboard measurements.

## 4. Tables

Table III-S1. Validation of the dissolved iron (DFe) measurements by Flow Injection Analysis and Chemiluminescence detection (FIA-CL). This table summarizes the detection limits and total analytical blanks (pmol L<sup>-1</sup>) of the apparatus, the standard measurements (nmol L<sup>-1</sup>), and the different replicates performed.

		Mean values	Number of measures
<b>Apparatus Validation</b>	Detection limit (pmol L <sup>-1</sup> )	15.6 ± 6.73	n = 19
	Total analytical blank (pmol L <sup>-1</sup> )	21.6 ± 22	n = 19
<b>Standard Validation</b>	Standard Gs measurement (nmol L <sup>-1</sup> )	0.519 ± 0.046 <b>Target: 0.546 ± 0.041</b>	n = 24
	Internal standard measurement (nmol L <sup>-1</sup> )	0.408 ± 0.041 <b>Target: 0.386 ± 0.031</b>	n = 33
<b>Analysis Reproducibility</b>	Standard deviation of analytical replicates (nmol L <sup>-1</sup> )	0 - 0.041	n = 12
<b>Sampling Reproducibility</b>	Standard deviation of samples from the same GO-FLO (nmol L <sup>-1</sup> )	0.002 - 0.025	n = 6
	Standard deviation of samples from different GO-FLO (nmol L <sup>-1</sup> )	0.008 - 0.166	n = 12

*Note.* Different replicates were measured to ensure the accuracy and reproducibility of the method. Replicates of the dosage system were performed by repeated analyses of the same sample several days apart. Replicates of the sampling protocol were performed in two ways: duplicates collected **(1)** from the same GO-FLO bottle and **(2)** from two different GO-FLO bottles closed at the same depth.



Table III-S2. Description of each sub-transect and statistical results of the Lagrangian Particle Tracking Experiment (LPTE).

Sub-transect →	<b>Melanesian waters</b>	<b>Lau Basin</b>	<b>South Pacific Gyre</b>
	19-21 °S, 175 °E-179 °W	19-21 °S, 179-174.5 °W	19-21 °S, 174.4-165 °W
End-member layer ↓	SD 2 and 3	SD 4, 11 and 12, LD 5 and 10	SD 6, 7 and 8
<b>STUW</b>	3.0 Sv (27%)	2.3 Sv (26%)	3.8 Sv (17%)
0-258 m 258 m thickness	average depth: 114 m	average depth: 110 m	average depth: 112 m
<b>WSPCW</b>	3.9 Sv (35%)	3.1 Sv (36%)	4.4 Sv (20%)
258-536 m 278 m thickness	average depth: 396 m	average depth: 398 m	average depth: 401 m
<b>AAIW</b>	3.7 Sv (33%)	3.08 Sv (36%)	4.6 Sv (21%)
536-1583 m 1047 m thickness	average depth: 999 m	average depth: 949 m	average depth: 1030 m
<b>PDW</b>	0.5 Sv (5%)	0.2 Sv (2%)	1.9 Sv (9%)
1583-3418 m 1835 m thickness	average depth: 2217 m	average depth: 1917 m	average depth: 2504 m
<b>LCDW</b>	0.01 Sv (0%)	-	7.2 Sv (33%)
>3418 m	average depth: 3577 m	-	average depth: 4400 m
<b>Total Sv per sub-transect</b>	11.1 Sv (27%)	8.7 Sv (21%)	21.9 Sv (52%)
<b>Total Sv</b>		41.7 Sv	

*Note.* This table shows the statistics of the quantitative results obtained for the LPTE performed in the three distinct sub-transects: Melanesian waters (western part), Lau Basin (central part) and South Pacific Gyre (eastern part). Particle transport for each sub-transect is reported in Sverdrup (Sv). Average particle circulation depth is reported for each sub-transect and water mass. Percentages represent the proportion of particles reaching each water mass at each sub-transect relative to the initial total number of particles.



# Matériel supplémentaire du chapitre IV : “Influence of shallow hydrothermal fluid release on the functioning of phytoplankton communities”

## 1. Texts

### 1.1. *Text IV-S1: Measurements of nutrients*

All samples for measurement of nutrient concentrations were gravity filtered through a sterile Sartobran® cartridge and collected in 60 mL high-density polyethylene (HDPE) bottles.

Samples for nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) analysis were acidified with Ultrapure HCl (Merck, 0.2%) to pH 1.7 and frozen at  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  until analysis.  $\text{NO}_3^-$  concentrations, suspected to be very low, were determined by a nanomolar technique using a liquid waveguide capillary flow cell (LWCC, 2.5 m fiber length). Samples were defrosted 24 h before analysis in the dark at room temperature. Since there is no method to determine  $\text{NO}_3^-$  concentrations in solution, a portion of the sample was first reduced to  $\text{NO}_2^-$  with a cadmium-copper reducing column (Aminot & Kérouel, 2004).  $\text{NO}_3^-$  concentrations were finally corrected with those of  $\text{NO}_2^-$ . The detection limits (0.9 nM) were determined by repeated measurements of analytical blanks. Since the  $\text{NO}_3^-$  concentrations of some samples were too high to be analyzed with the LWCC method without dilution, they were also analyzed with an autoanalyzer (SEAL Autoanalyzer 3 HR®, see below).

Samples for dissolved inorganic phosphate (DIP) and silicate ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) stored at  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  pending analysis. Measurements for DIP and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  as well as highly concentrated  $\text{NO}_3^-$  samples were performed with a SEAL Analytical AA3 HR autoanalyzer driven by AACE software following Aminot and Kérouel (2004).

### 1.2. *Text IV-S2: Measurements of trace metals*

Seawater samples were collected according to the GEOTRACES guidelines (<http://www.geotraces.org/images/Cookbook.pdf>) from depth profiles using 24 GO-FLO bottles (12 L) with a Teflon inner coating. Bottles were mounted on a Trace Metal clean Rosette (TMR, General Oceanics Inc., Model 1018 Intelligent Rosette) attached to a 6 mm Kevlar® line. Sample

bottles and equipment cleaning protocols also followed the GEOTRACES cookbook. Upon recovery of the TMR on board, the entire rosette was transferred inside a trace-metal clean ISO-7 container equipped with a class 100 laminar flow hood. The bottles were inverted three times to avoid particle sedimentation and pressurized to < 8 psi with 0.2 µm filtered dinitrogen (N<sub>2</sub>, Air Liquide®).

*Particulate trace metals.* Samples for particulate trace metals were collected on acid-cleaned 0.45 µm pore-size polyethersulfone filters (Supor®, 25 mm) mounted on Swinnex® filter holders, following [Planquette and Sherrell \(2012\)](#). Samples were then stored frozen at -20 °C until digestion and analysis.

Total particle digestion was performed in a clean-room according to [Planquette and Sherrell \(2012\)](#). Particulate trace metal measurements were performed by an Element XR™ high-resolution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-SF-ICP-MS) instrument (Thermo Fisher, Bremen, Germany) at the Pôle Spectrométrie Océan (IFERMER, France). The method employed was similar to that of [Planquette and Sherrell \(2012\)](#).

*Dissolved trace metals.* Right after collection, seawater samples were acidified to ~ pH 1.7 with 2‰ (v/v) hydrochloric acid (HCl, Ultrapure® Merck) under a class 100 laminar flow hood, double-bagged, and stored at ambient temperature in the dark before shore-based analysis.

Dissolved trace metal measurements (except dissolved iron) were carried out within 12 months of collection by an Element XR™ HR-SF-ICP-MS instrument (Thermo Fisher, Bremen, Germany), at Pôle Spectrométrie Océan (IFERMER, France). The spectrometer was coupled to an ESI seaFAST-pico™ introduction system and ran with a method analytically similar to that of [Lagerström et al. \(2013\)](#).

Dissolved iron samples were conditioned and analyzed by flow injection and chemiluminescence detection as described in [Tilliette et al. \(2022\)](#).

### *1.3. Text IV-S3: Measurements of pH on the total scale*

Samples of 300 mL were collected in glass bottles by completely overflowing the seawater and analyzed within 2 h of collection. The pH on the total scale ( $\text{pH}_T$ ) was measured with an Agilent® Cary60 UV-Vis spectrophotometer. Seawater was transferred to 30 mL quartz cells to measure absorbances at 434 and 578 nm, before and after addition of 50  $\mu\text{L}$  of meta-Cresol purple (Dickson et al., 2007).  $\text{pH}_T$  was then determined from the absorbance values according to the method described by Liu et al. (2011). The accuracy of  $\text{pH}_T$  measurements was estimated using a TRIS buffer solution of salinity 35 provided by Andrew Dickson (Scripps Institution of Oceanography, USA). Temperature at the time of measurement was determined using a Traceable® digital thermometer to adjust  $\text{pH}_T$  to the experimental temperature (25-26 °C).

### *1.4. Text IV-S4: Measurements of total alkalinity*

Samples of 500 mL were poisoned a few minutes after collection with 100  $\mu\text{L}$  of mercury(II) chloride ( $\text{HgCl}_2$ ; 0.02%). Total alkalinity ( $A_T$ ) was measured using a Metrohm® Titrando 888 titrator and a calibrated Methrom® Ecotrode Plus glass electrode using (1) NBS buffers (pH 4.0 and 7.0 to ensure a Nernstian slope) and then (2) TRIS buffer solution of salinity 35, provided by Andrew Dickson (Scripps Institution of Oceanography, USA). Triplicate titrations were performed on 50 mL subsamples at 25 °C, and  $A_T$  was measured as described by Dickson et al. (2007). Titrations of certified material provided by Andrew Dickson (Scripps Institution of Oceanography, USA) returned a  $A_T$  value of  $2209.374 \pm 3.212 \mu\text{mol kg}^{-1}$  ( $n = 21$ ), consistent with the nominal value of  $2212 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (batch #186).

### *1.5. Text IV-S5: Determination of the particulate trace metal fraction recovered in traps*

To determine the portion of a trace metal (TM) recovered in traps based on the amount of particulate TM (pTM) added by fluids, the pTM stocks (in nmol) of minicosms and traps were determined. Stock of a pTM in each minicosm was calculated from the added volumes of each end-member (i.e., fluid or surface) and their pTM concentration as follows:

$$Stock_{minicosm} = (pTM_{surf} * V_{surf}) + (pTM_{fluid} * V_{fluid}) \quad (1)$$

$pTM_{surf}$  and  $pTM_{fluid}$  refer to the pTM concentration (nmol L<sup>-1</sup>) in the surface and fluid end-members, respectively.  $V_{surf}$  and  $V_{fluid}$  refer to the added volume (L) of surface and fluid end-members, respectively, in each minicosm (see *Table 1*).

Stock of pTM in traps was estimated using the molecular weight and the pTM amount recovered in traps according to the formula:

$$Stock_{trap} = \frac{pTM_{trap}}{molecular\ weight} \quad (2)$$

$pTM_{traps}$  refers to the pTM amount (g g<sup>-1</sup>) collected in traps. Molecular weight of each pTM is in g mol<sup>-1</sup>.

Finally, the percentage of pTM recovered in traps relative to the pTM concentration initially added after mixing could be determined from these stocks as follows:

$$\% \text{ of recovery} = \frac{pTM\ stock_{trap} * 100}{pTM\ stock_{minicosm}} \quad (3)$$

#### 1.6. *Text IV-S6: Determination of the percentage of Fe uptake in minicosms*

To determine the proportion of consumed DFe relative to the total DFe stock contained in each minicosm, the total and consumed Fe stocks were determined in each minicosm and for each sampling time. The total DFe stock in each minicosm was determined using the DFe concentrations (nmol L<sup>-1</sup>) and the volume remaining in each minicosm (L) according to the formula:

$$DFe\ stock\ (nmol) = [DFe] * V_{minicosm} \quad (4)$$

The consumed DFe was determined using the sampling time (days), the volume remaining in each minicosm (L) and the Fe uptake rate (pmol L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) according to the formula:

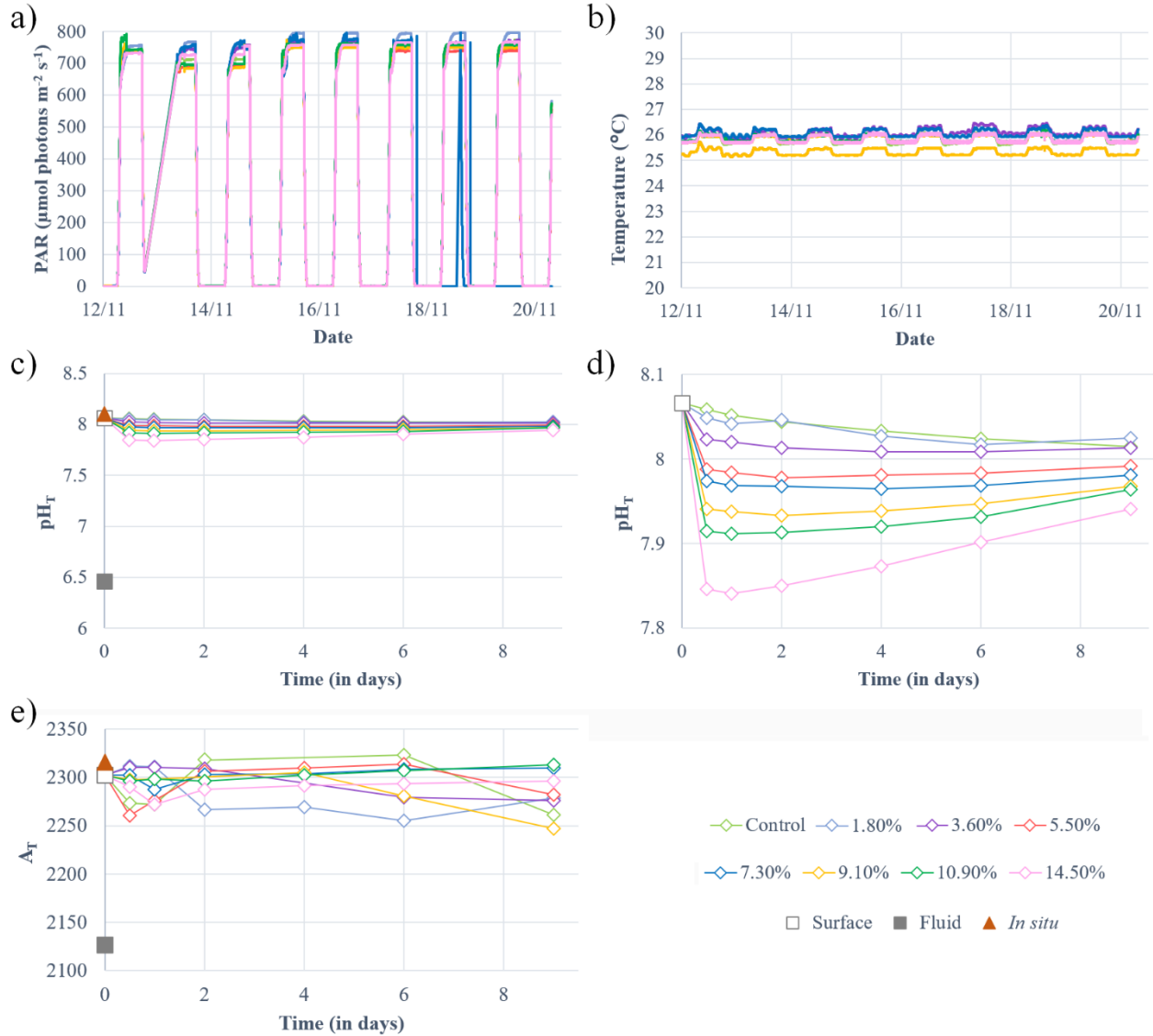
$$Consumed\ DFe\ stock\ (nmol) = \frac{sampling\ time * V_{minicosm} * uptake\ rate}{1000} \quad (5)$$

Fe uptake rates were measured by [Lory et al. \(2022\)](#) during the cruise at stations influenced and non-influenced by hydrothermal inputs which allowed for discrimination of uptake rates of fluid-subjected communities from control communities. Uptake rates were also determined according to the different size classes of phytoplankton (i.e., pico, nano and microphytoplankton).

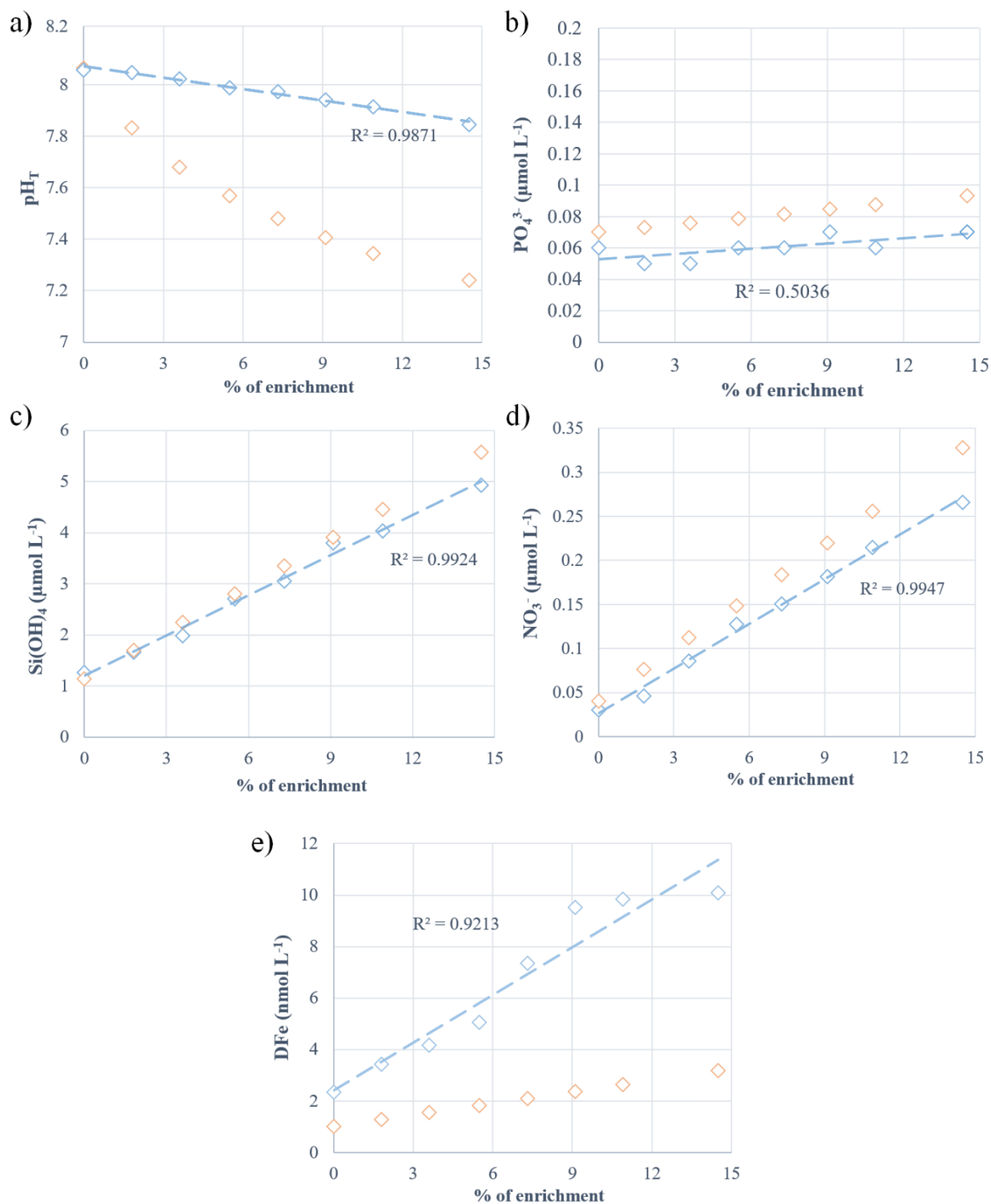
Finally, the percentage of consumed DFe could be determined at each sampling time using the following formula:

$$\% \text{ consumed DFe} = 100 - \frac{100 * (DFe \text{ stock} - \text{consumed DFe stock})}{DFe \text{ stock}} \quad (6)$$

## 2. Figures



**Figure IV-S1. Experimental conditions during the nine-day experiment.** (a) Photosynthetically active radiation (PAR;  $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), (b) temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), (c, d) pH on the total scale ( $\text{pH}_T$ ) with different scales and (e) total alkalinity ( $A_T$ ) data in the eight minicosms during the experiment. Temperature and PAR were measured continuously.  $A_T$  and  $\text{pH}_T$  were measured discretely over the six sampling times defined for the experiment. Values measured for  $A_T$  and  $\text{pH}_T$  in the surface and fluid end-members are represented by an empty and a solid gray square, respectively. The red triangle represents the value measured *in-situ* above the sampled hydrothermal source at 5 m during the CTD casts of TONGA cruise.



**Figure IV-S2. Dilution curves of the mixing performed in the minicosms.** To verify the accuracy of the mixing performed, theoretical dilution curves (orange dots) were calculated for several parameters using the measured value of the surface and fluid end-members. These curves were then compared to experimental values measured at day 0.5 (12 h). The parameters included are (a) pH on the total scale (pH<sub>T</sub>), (b) dissolved inorganic phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, μmol L<sup>-1</sup>), (c) silicate (Si(OH)<sub>4</sub>, nmol L<sup>-1</sup>), (d) nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, μmol L<sup>-1</sup>) and (e) dissolved iron (DFe, nmol L<sup>-1</sup>). The

coefficient ( $R^2$ ) and regression line are displayed for each parameter (blue line). Note that the measured dilution curves were obtained 12 hours after mixing and that some chemical (precipitation, degassing, ...) and/or biological (consumption, remineralization, ...) processes may have occurred in the meantime.

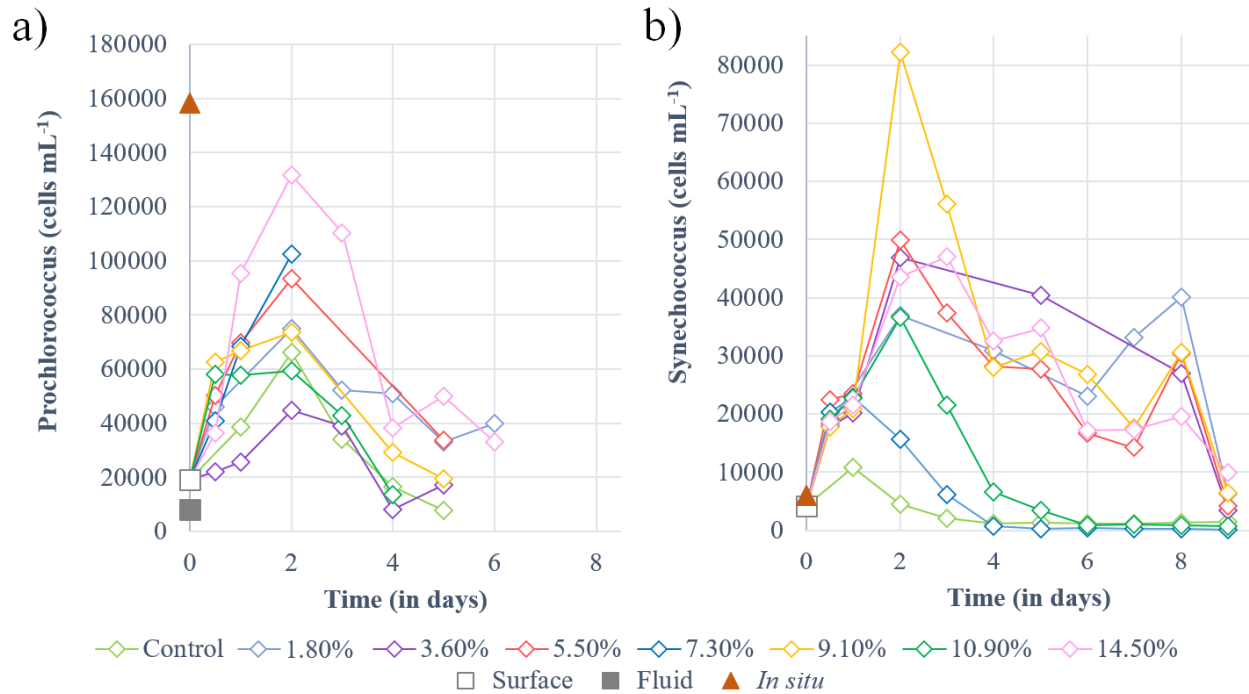


Figure IV-S3. Dynamics of non-diazotrophic cyanobacteria during the nine-day experiment measured by flow cytometry. Abundance of (a) *Prochlorococcus* (cells mL<sup>-1</sup>) and (b) *Synechococcus* (cells mL<sup>-1</sup>).



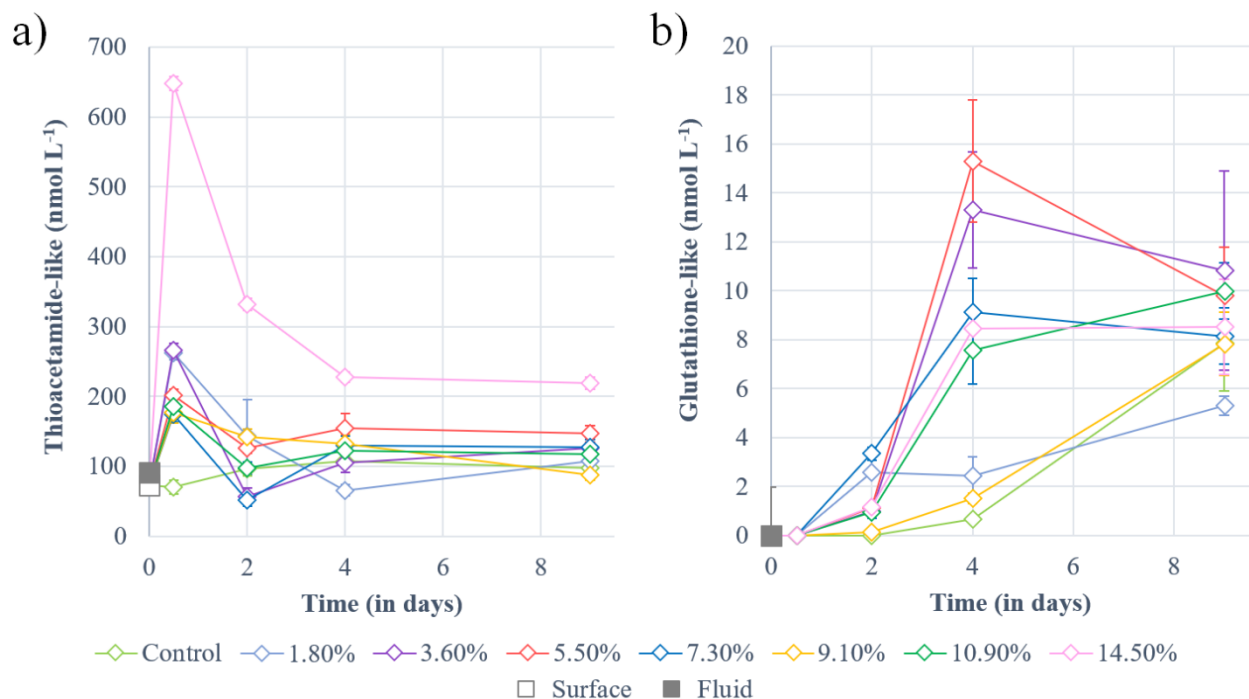


Figure IV-S4. Dynamics of thiol compounds during the nine-day experiment. Concentrations of thioacetamide-like (TA) (a) and glutathione-like (GSH) (b) thiol compounds in  $\text{nmol L}^{-1}$ .

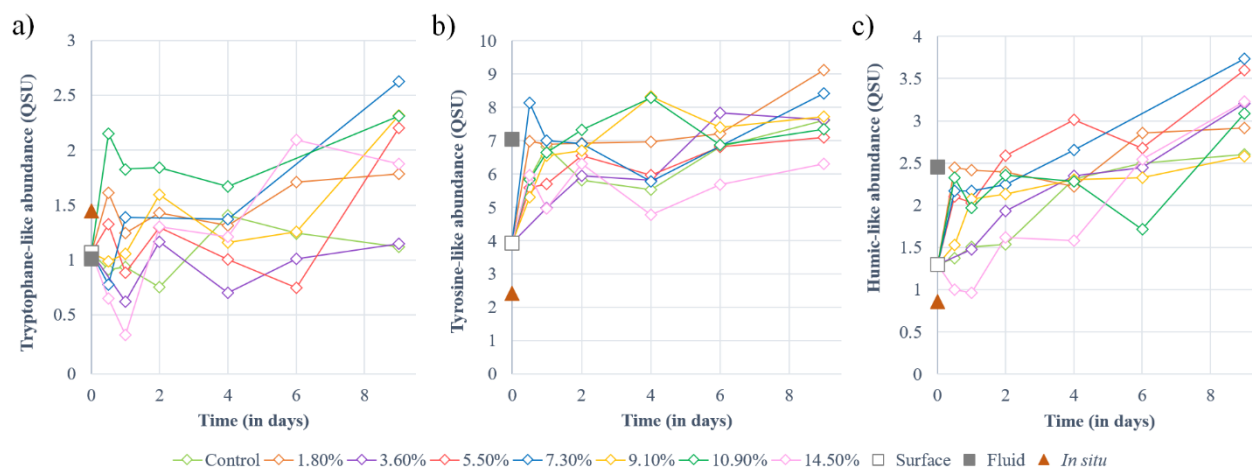
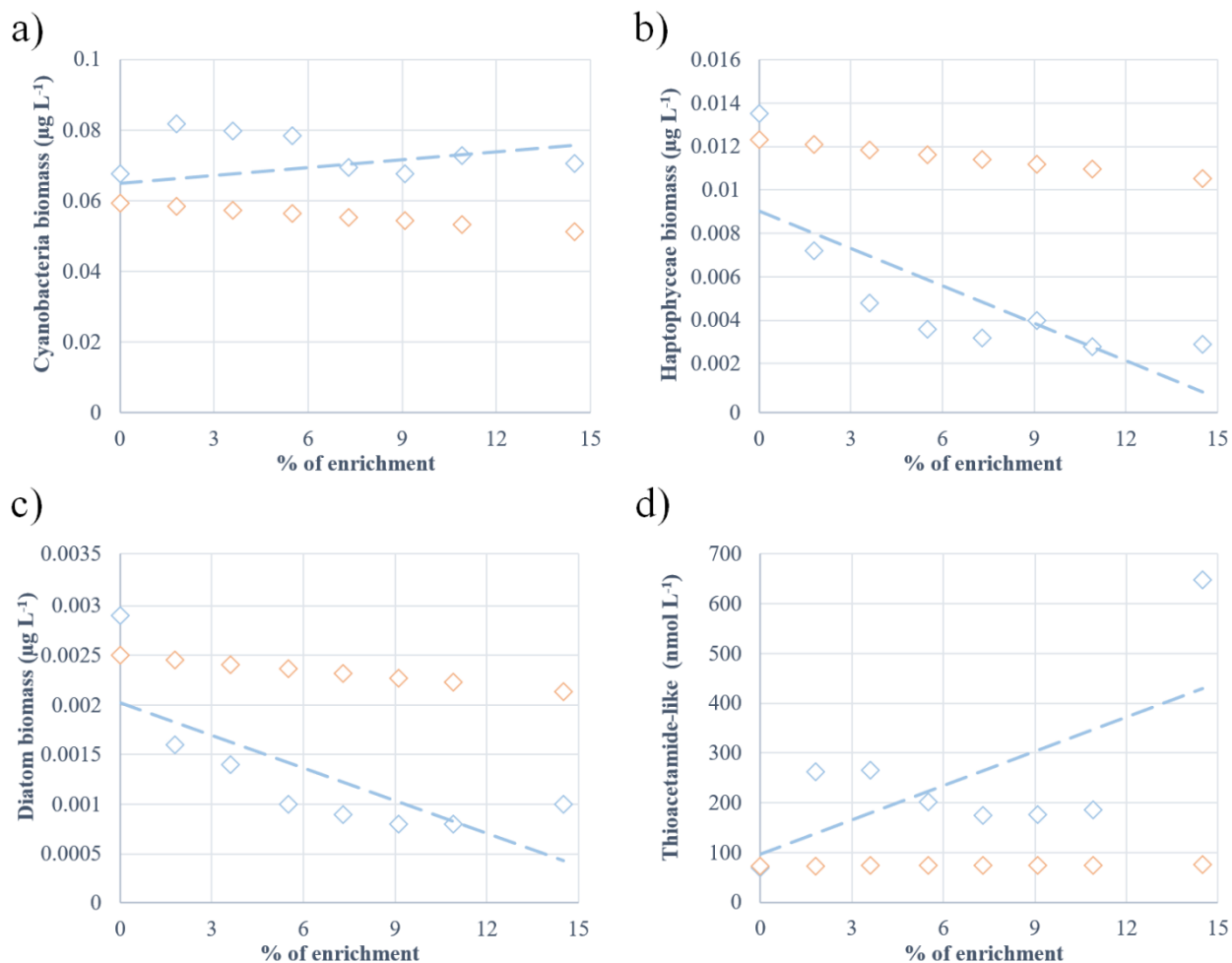
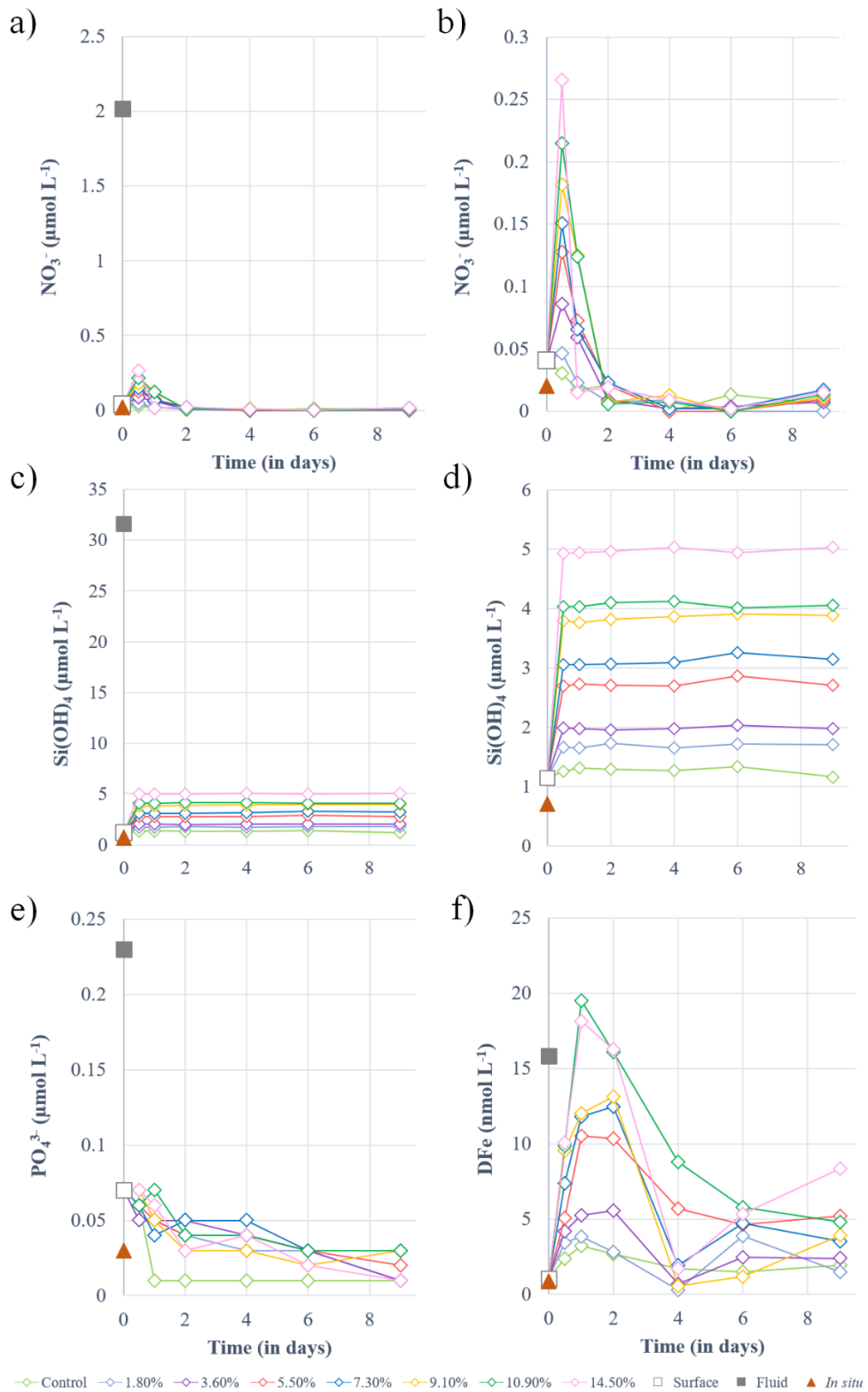


Figure IV-S5. Dynamics of fluorescent dissolved organic matter during the nine-day experiment. Fluorescence intensities of tryptophan-like (a), tyrosine-like (b) and humic-like (c) fluorophores in quinine sulfate unit (QSU).



**Figure IV-S6. Dilution curves of the mixing performed in the minicosms.** To ensure that the phytoplankton biomass and thiol dynamics observed in the fluid-enriched minicosms were not solely due to the dilution effect during the mixing between fluid and surface end-members, theoretical dilution curves were calculated (orange) using values measured in both end-members. These curves were compared to the values measured after 12 h of mixing in the different fluid treatments (blue; from +0% to +14.5%). The parameters included are the biomass of (a) cyanobacteria, (b) haptophyceae and (c) diatoms in  $\mu\text{g L}^{-1}$  as well as the concentrations of thioacetamide-like compounds (i.e., thiols) in  $\text{nmol L}^{-1}$ . It can be noted that none of the parameters measured after 12 h (blue) correlates with the theoretical values deduced from the dilution process (orange). Thus, biological and/or chemical processes must have acted on these parameters to lead to the dynamics observed 12 h after the mixing of the two end-members.



**Figure IV-S7. Macronutrient and dissolved iron (DFe) dynamics during the nine-day experiment.** Concentrations of (a, b) nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), (c, d) silicate ( $\text{Si(OH)}_4$ ), (d) dissolved inorganic phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), and (e) dissolved iron (DFe) in the eight minicosms during the experiment. All concentrations are shown in  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , except for DFe concentrations shown in  $\text{nmol L}^{-1}$ .

### 3. Tables

Table IV-S1. Sampling protocol followed for the experiment

Parameters	Sampling time										
	End-member -	Day 0.5 12 h	Day 1 24 h	Day 2 48 h	Day 3 72 h	Day 4 96 h	Day 5 120 h	Day 6 144 h	Day 7 168 h	Day 8 192 h	Day 9 216 h
Photosynthetic pigments concentrations	×	×	×	×		×		×			×
<i>Synechococcus</i> and <i>Prochlorococcus</i> abundance	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
<sup>13</sup> C-net community production	×	×	×	×		×		×			×
N <sub>2</sub> fixation	×	×		×		×		×			×
Thiols compounds	×	×		×		×					×
Fluorescent dissolved organic matter	×	×	×	×		×		×			×
Nutrients (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Si(OH) <sub>4</sub> )	×	×	×	×		×		×			×
Dissolved iron	×	×	×	×		×		×			×
pH on the total scale	×	×	×	×		×		×			×
Total alkalinity	×	×	×	×		×		×			×

Table IV-S2. Particulate (P) and dissolved (D) trace metal concentrations in the fluid and surface end-members.

	PCd	PCu	PPb	THg	PFe	DFe	PAI
Fluid end-member	4.84	494	24.6	10	224	15.81	24.8
Surface end-member	0.42	7.55	0.27	0.95	0.29	1.08	0.9
Enrichment ratio	11.5	65.5	91.6	10.5	768.6	14.6	27.5

*Note.* Concentrations of most trace metals are shown in  $\text{pmol L}^{-1}$ , except for Al and Fe reported in  $\text{nmol L}^{-1}$ . The enrichment ratio illustrates the enrichment of an element in the fluid end-member relative to the surface end-member. Cd = cadmium, Cu = copper, Pb = lead, THg = total mercury, Fe = iron and Al = aluminum.

# Matériel supplémentaire du chapitre V : “Temporal and spatial variability in the hydrothermal signature of sinking particles and sediments in the Western Tropical South Pacific Ocean”

## 1. Texts

### 1.1. *Text V-S1: Physical conditions of the moored sediment traps*

The average depth of the upper and lower sediment traps was  $261 \pm 16$  m ( $n = 8141$ ) and  $1053 \pm 15$  m ( $n = 8104$ ), respectively (**Figure V-S1**). Rare and short deepening events below 400 and 1190 m occurred in April and June. The average trap pitch angle at 200 m was  $-2 \pm 1^\circ$  and ranged from  $-10$  to  $3^\circ$ . The trap pitch angle at 1000 m averaged  $-8 \pm 4^\circ$ , varying between  $-32$  and  $1^\circ$ . It should be noted that high pitch angles ( $> 10^\circ$ ) were rather rare, especially for the 200 m-trap (0.02% versus  $< 30\%$  of the total period for the 1000 m-trap), and mainly associated with trap deepening events and current speeds exceeding  $30 \text{ cm s}^{-1}$ . The average current velocity at 200 and 1000 m was  $10 \pm 4 \text{ cm s}^{-1}$  and  $11 \pm 5 \text{ cm s}^{-1}$ , respectively. The west and east velocities were  $-1 \pm 6$  and  $0 \pm 7 \text{ cm s}^{-1}$ , respectively, for the 200 m-trap. For the 1000 m-trap, they were  $7 \pm 5$  and  $1 \pm 7 \text{ cm s}^{-1}$  for the east and west directions, respectively. The maximum velocities reached were 25 and  $36 \text{ cm s}^{-1}$  for the 1000 m-trap in east and west directions, respectively. At 200 m, the maximum west and east velocities were reached at 32 and  $38 \text{ cm s}^{-1}$ , respectively.

## 2. Figures

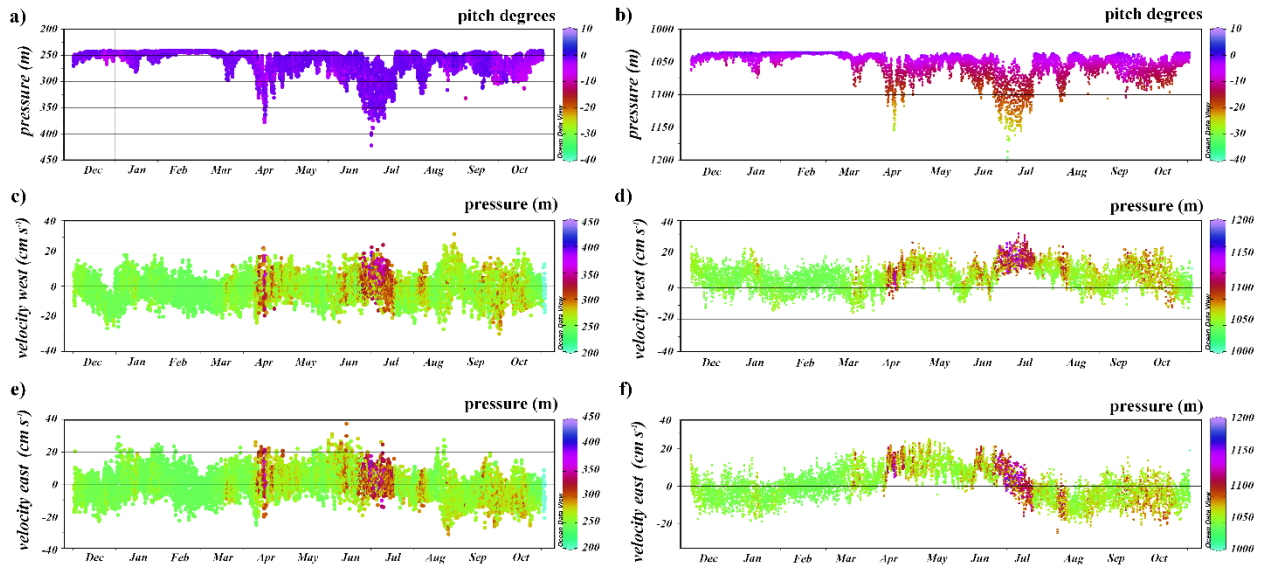


Figure V-S1. Plots showing inclination angles measured by inclinometers at 222 m (a) and 1030 m (b) and west and east velocities ( $\text{cm s}^{-1}$ ) measured by current meters at 222 m (c, e) and 1030 m (d, f) during the fixed mooring line deployment period (from November 2019 to October 2020).

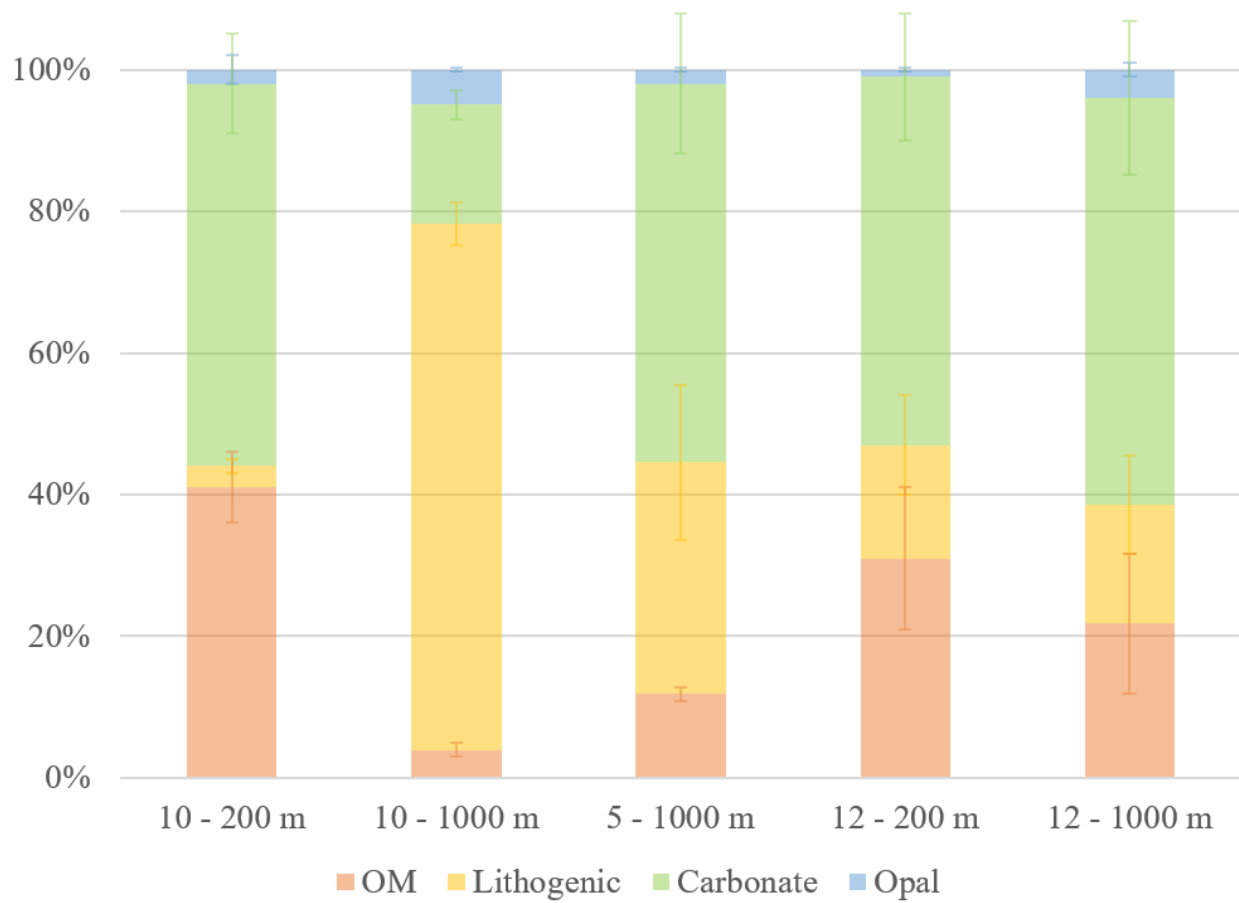


Figure V-S2. Cumulative histogram of the different fractions of material collected in the sediment traps, averaged over the entire deployment period. Orange: organic matter, blue: opal, green: calcium carbonate and yellow: lithogenic material.



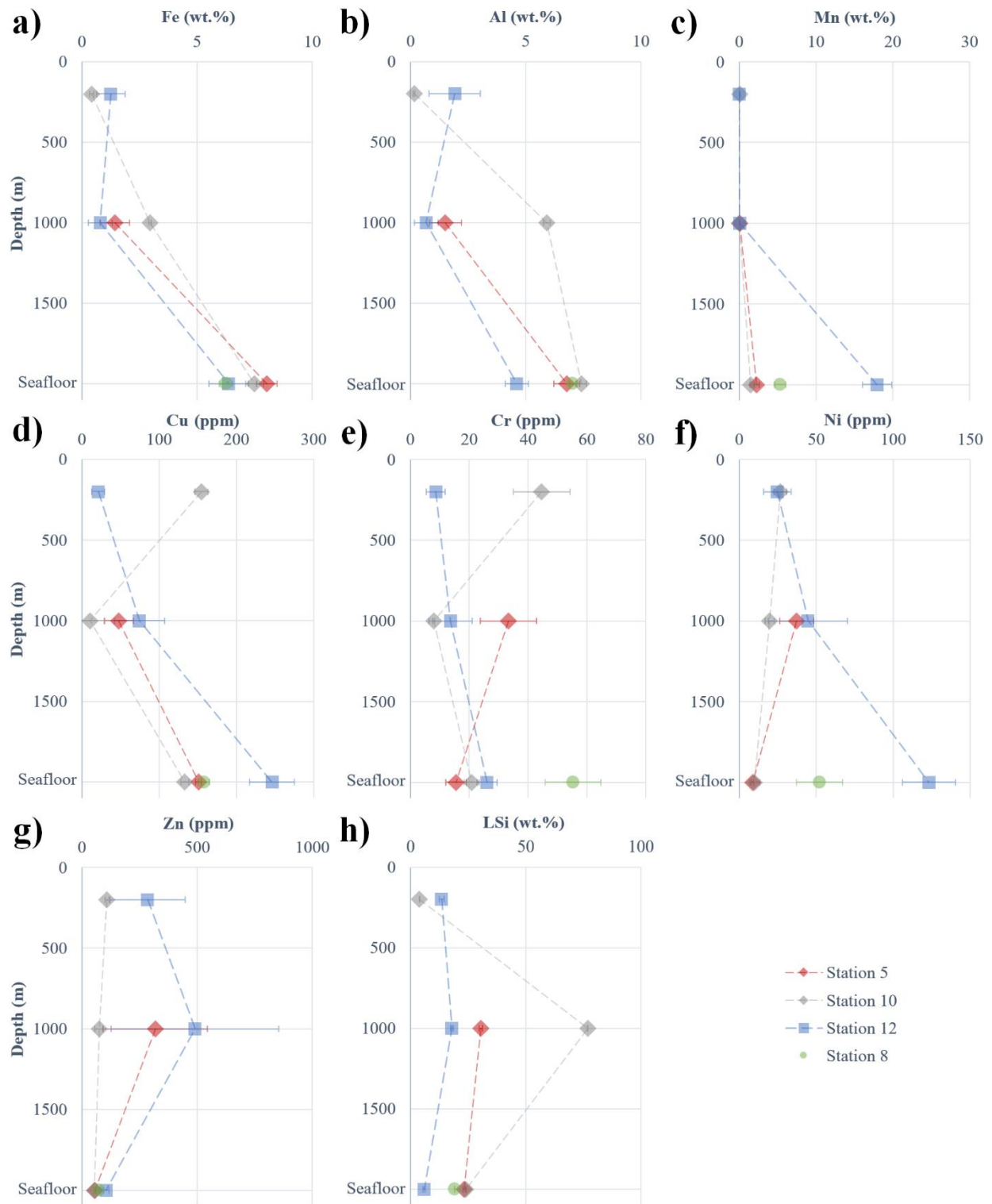
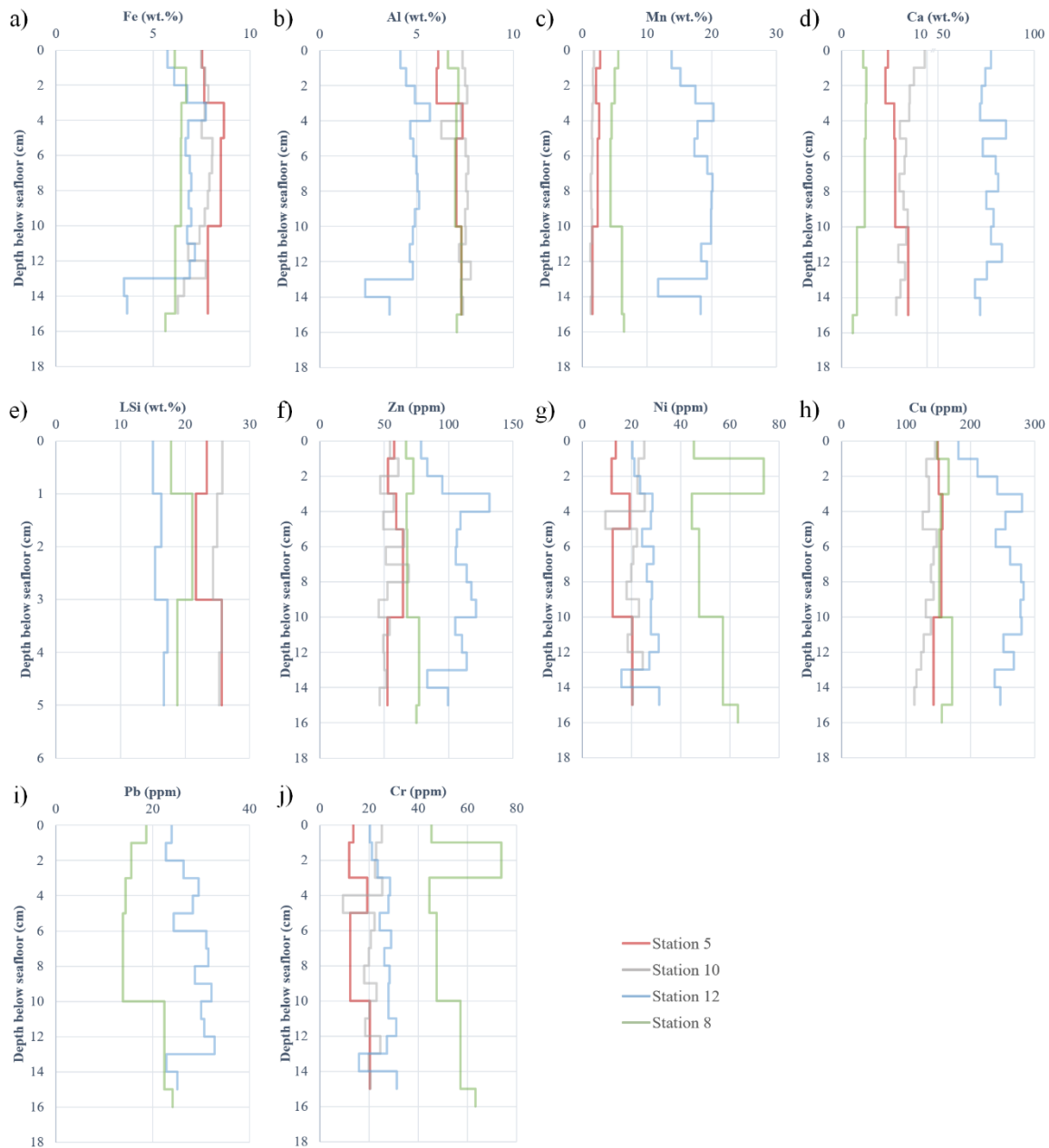


Figure V-S3. Profiles of particulate (a) iron (Fe), (b) aluminum (Al), (c) manganese (Mn), (d) copper (Cu), (e) chromium (Cr), (f) nickel (Ni), (g) zinc (Zn), and (h) lithogenic silica (LSi) for the different stations. Fe, Al, Mn and LSi are expressed in wt.% while Cu, Cr, Ni and Zn are expressed in ppm.



**Figure V-S4.** Profiles of particulate **(a)** iron (Fe), **(b)** aluminum (Al), **(c)** manganese (Mn), **(d)** calcium (Ca), **(e)** copper (Cu), **(f)** zinc (Zn), **(g)** chromium (Cr), **(h)** nickel (Ni), **(i)** lead (Pb) and **(j)** lithogenic silica (LSi) from the 15 cm of sediment cored during the cruise. Fe, Al, Mn, Ca and LSi are expressed in wt.% and Zn, Ni, Cu, Pb and Cr are expressed in ppm.

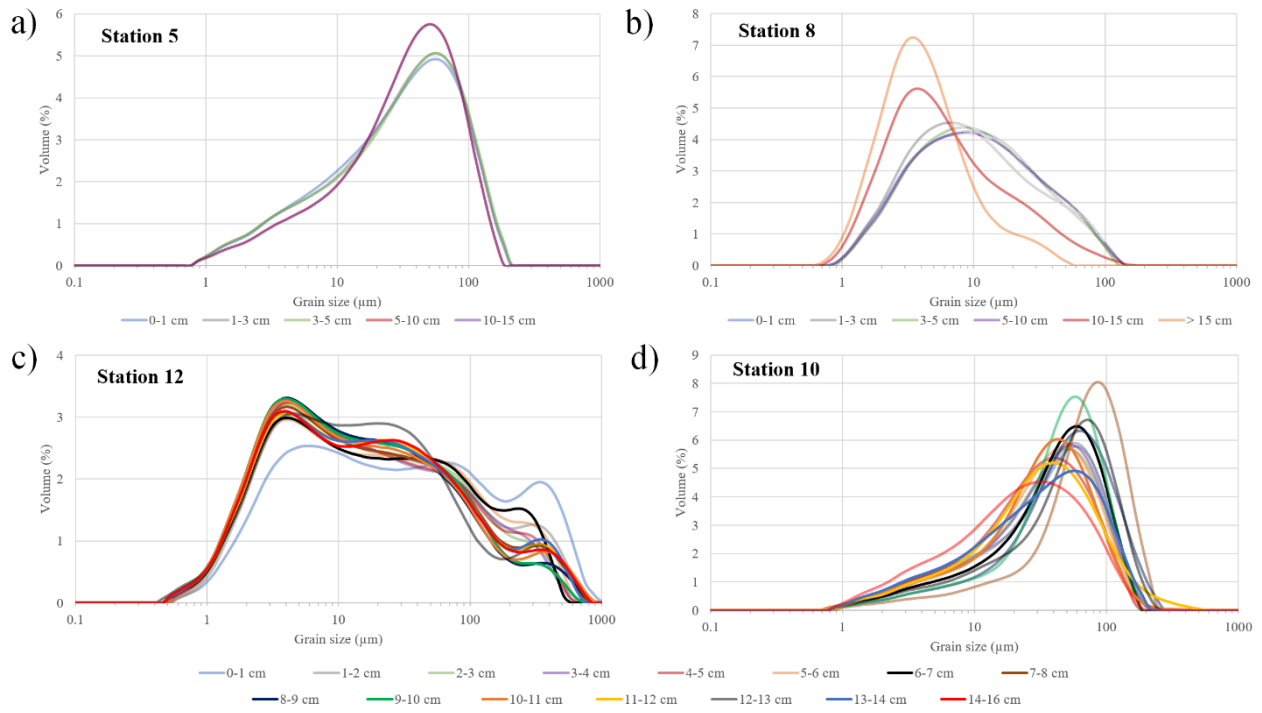


Figure V-S5. Grain size distribution of seafloor sediments at stations (a) 5, (b) 8, (c) 12 and (d) 10. Each curve represents a slice of sediment.

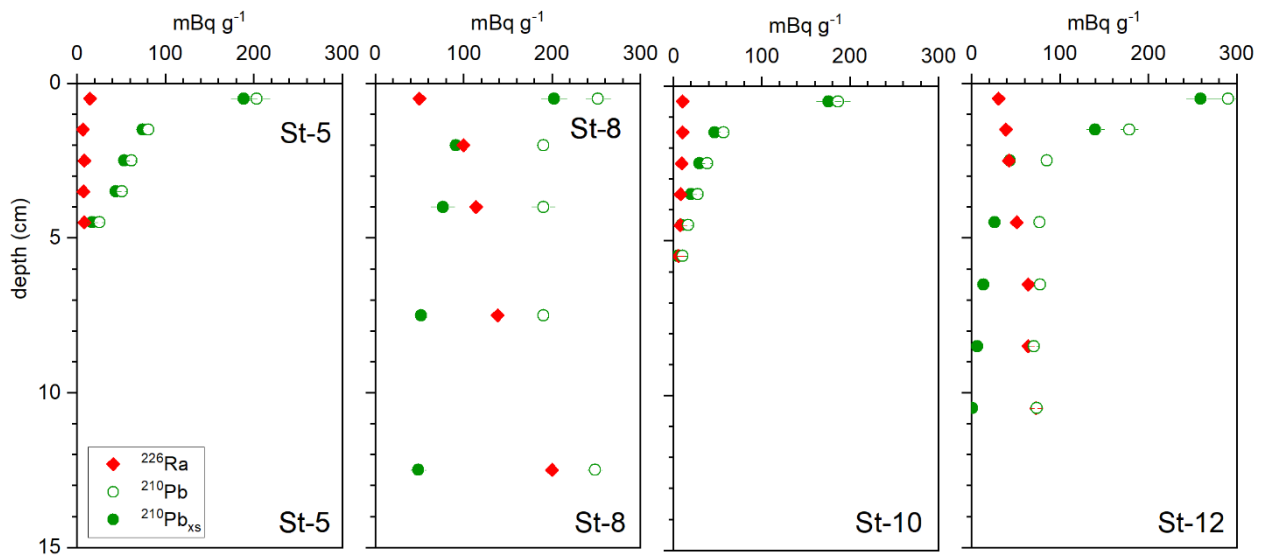


Figure V-S6. Depth profiles of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  activities.

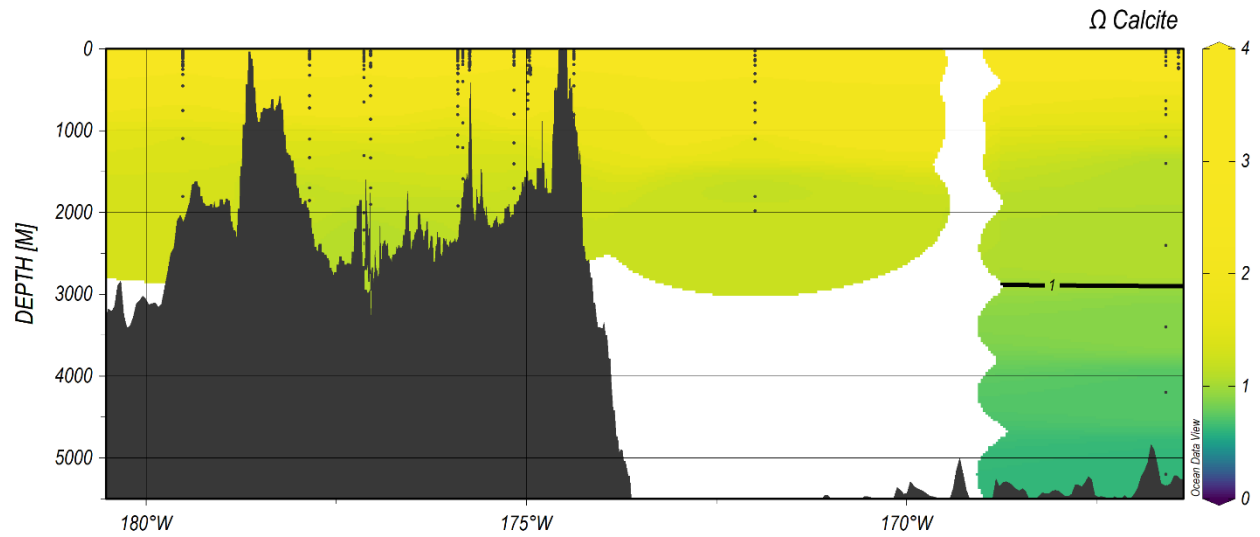


Figure V-S7. Calcite saturation rates on the cruise transect. Rates were calculated from pH and total alkalinity data via the *seacarb* package of R software (Lavigne & Gattuso, 2010). The calcite dissolution threshold, corresponding to the lysocline, is represented by a black line ( $\Omega < 1$ ). The passage of this layer results in a marked increase in the dissolution rate of  $\text{CaCO}_3$ . It is located not far from the carbonate compensation depth, where the dissolution rate is equal to the formation rate.

### 3. Tables

Table V-S1. Percentage recovery of GBW certified reference material, blanks and limits of detection and quantification (in ppm) for each element analyzed by ICP-OES.

	Fe	Al	Ca	Mn	Cu	Zn	Cr	Pb	Ni
GBW percent recovery	104	101	100	102	113	103	111	80	105
Blanks	< DL	< DL	12 ± 1	15 ± 1	3.5 ± 1.9	1.6 ± 0.6	0.8 ± 0.6	2.6 ± 0.7	< DL
Detection limit	0.3	0.8	<i>n.d.</i>	0.2	1	0.5	0.7	<i>n.d.</i>	1.3
Quantification limit	0.6	2.7	<i>n.d.</i>	0.3	1.9	1.1	1.6	<i>n.d.</i>	3.5

*Note.* GBW is a marine reference sediment provided by the National Research Council for Certified Reference Materials (Canada). ICP-OES stands for Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.

Table V-S2. Estimated calcium carbonate fraction in sinking material and seafloor sediment from %PIC or %Ca.

Sample	Collecting day	Sampling period <i>day</i>	CaCO <sub>3</sub> from PIC	CaCO <sub>3</sub> from Ca
			%	%
Td-Ld5 1000-1	11/10/2019	1.0	40.1	43.0
Td-Ld5 1000-2	11/11/2019	1.0	71.7	65.0
Td-Ld5 1000-3	11/12/2019	1.0	73.6	66.0
Td-Ld5 1000-4	11/13/2019	1.0	52.4	50.8
Td-Ld5 1000-5	11/14/2019	1.0	44.8	43.1
Td-Ld10 1000-1	11/24/2019	1.0	14.9	19.7
Td-Ld10 1000-2	11/25/2019	1.0	9.6	14.2
Td-Ld10 1000-3	11/26/2019	1.0	13.2	16.2
Td-Ld10 1000-4	11/27/2019	1.0	14.3	18.6
Td-Ld10 200-1	11/24/2019	1.0	<i>n.d.</i>	44.4
Td-Ld10 200-2	11/25/2019	1.0	<i>n.d.</i>	55.6
Td-Ld10 200-3	11/26/2019	1.0	<i>n.d.</i>	65.4
Td-Ld10 200-4	11/27/2019	1.0	<i>n.d.</i>	49.2
TF-200-01	12/2/2019	14.0	61.4	49.1
TF-200-02	12/16/2019	14.0	52.5	47.6
TF-200-03	12/29/2019	14.0	63.6	57.1
TF-200-04	1/12/2020	14.0	46.0	50.1
TF-200-05	1/26/2020	14.0	23.3	40.3
TF-200-06	2/9/2020	14.0	4.6	47.7
TF-200-07	2/23/2020	14.0	69.5	49.5

TF-200-08	3/8/2020	14.0	81.8	35.8
TF-200-09	3/22/2020	14.0	44.5	54.7
TF-200-10	4/5/2020	14.0	28.8	48.2
TF-200-11	4/19/2020	14.0	41.0	68.1
TF-200-12	5/3/2020	14.0	38.4	60.3
TF-200-13	5/17/2020	14.0	53.8	63.6
TF-200-14	5/31/2020	14.0	52.3	66.3
TF-200-15	6/14/2020	14.0	35.8	63.9
TF-200-16	6/28/2020	14.0	63.7	100.4
TF-200-17	7/12/2020	14.0	40.7	81.4
TF-200-18	7/26/2020	14.0	62.7	53.2
TF-200-19	8/9/2020	14.0	49.9	60.4
TF-200-20	8/23/2020	14.0	52.6	56.1
TF-200-21	9/6/2020	14.0	23.9	66.9
TF-200-22	9/20/2020	14.0	61.5	67.2
TF-200-23	10/4/2020	14.0	25.4	50.3
TF-200-24	10/18/2020	14.0	17.6	60.3
TF-1000-01	12/2/2019	14.0	56.8	63.1
TF-1000-02	12/16/2019	14.0	59.4	56.3
TF-1000-03	12/29/2019	14.0	60.9	56.6
TF-1000-04	1/12/2020	14.0	69.3	62.4
TF-1000-05	1/26/2020	14.0	53.0	59.5
TF-1000-06	2/9/2020	14.0	54.8	61.1
TF-1000-07	2/23/2020	14.0	51.9	65.6
TF-1000-08	3/8/2020	14.0	60.1	58.5
TF-1000-09	3/22/2020	14.0	57.4	75.1
TF-1000-10	4/5/2020	14.0	64.1	68.2
TF-1000-11	4/19/2020	14.0	60.9	38.5
TF-1000-12	5/3/2020	14.0	65.3	67.2
TF-1000-13	5/17/2020	14.0	77.8	54.1
TF-1000-14	5/31/2020	14.0	12.0	26.0
TF-1000-15	6/14/2020	14.0	58.4	67.9
TF-1000-16	6/28/2020	14.0	59.6	143.4
TF-1000-17	7/12/2020	14.0	49.3	94.4
TF-1000-18	7/26/2020	14.0	61.9	59.2
TF-1000-19	8/9/2020	14.0	71.8	75.0
TF-1000-20	8/23/2020	14.0	14.1	47.2

Tf-1000-21	9/6/2020	14.0	38.3	194.1
Tf-1000-22	9/20/2020	14.0	72.4	139.3
Tf-1000-23	10/4/2020	14.0	93.2	33.3
Tf-1000-24	10/18/2020	14.0	69.1	85.0
Sc-LD10 00-01 cm	-	-	2.1	13.3
Sc-LD10 01-03 cm	-	-	0.9	12.7
Sc-LD10 03-05 cm	-	-	1.0	15.2
Sc-LD10 05-10 cm	-	-	1.0	15.5
Sc-LD10 10-15 cm	-	-	3.9	18.7
	-	-	0.0	0.0
Sc-LD10 00-01 cm	-	-	8.0	22.4
Sc-LD10 01-02 cm	-	-	6.3	19.7
Sc-LD10 02-03 cm	-	-	5.1	18.9
Sc-LD10 03-04 cm	-	-	4.6	18.8
Sc-LD10 04-05 cm	-	-	0.8	12.7
Sc-LD10 05-06 cm	-	-	3.8	18.1
Sc-LD10 06-07 cm	-	-	2.9	17.8
Sc-LD10 07-08 cm	-	-	1.4	16.7
Sc-LD10 08-09 cm	-	-	2.9	17.6
Sc-LD10 09-10 cm	-	-	3.9	18.6
Sc-LD10 10-11 cm	-	-	4.4	18.0
Sc-LD10 11-12 cm	-	-	3.0	16.1
Sc-LD10 12-13 cm	-	-	2.6	18.1
Sc-LD10 13-14 cm	-	-	3.7	16.5
Sc-LD10 14-16 cm	-	-	3.4	15.4
	-	-		
Sc-SD12 00-01 cm	-	-	64.0	69.6
Sc-SD12 01-02 cm	-	-	62.0	70.9
Sc-SD12 02-03 cm	-	-	62.9	67.5
Sc-SD12 03-04 cm	-	-	64.0	64.7
Sc-SD12 04-05 cm	-	-	64.8	75.1
Sc-SD12 05-06 cm	-	-	64.9	64.2
Sc-SD12 06-07 cm	-	-	66.1	67.8
Sc-SD12 07-08 cm	-	-	65.4	70.5
Sc-SD12 08-09 cm	-	-	64.2	67.1
Sc-SD12 09-10 cm	-	-	65.2	68.6
Sc-SD12 10-11 cm	-	-	64.4	69.1

Sc-Sd12 11-12 cm	-	-	64.9	72.9
Sc-Sd12 12-13 cm	-	-	64.0	67.9
Sc-Sd12 13-14 cm	-	-	62.8	64.3
Sc-Sd12 14-15 cm	-	-	63.0	66.3
	-	-		
Sc-Sd8 00-01 cm	-	-	0.4	6.3
Sc-Sd8 01-03 cm	-	-	0.2	7.2
Sc-Sd8 03-05 cm	-	-	0.2	7.1
Sc-Sd8 05-10 cm	-	-	0.2	6.8
Sc-Sd8 10-15 cm	-	-	0.2	4.6
Sc-Sd8 >>15 cm	-	-	0.4	3.3

*Note.* The calcium carbonate fraction can be estimated from %PIC ( $\%CaCO_3 = \%PIC \times 8.33$ ) or %Ca ( $\%CaCO_3 = 0.4 \times \%Ca$ ). The calcium carbonate fraction of some samples was overestimated (> 100% of total collection weight) with the %Ca method. TD refers to drifting traps. TF refers to fixed trap (Station 12 only). SC refers to sediment cores. PIC stands for particulate inorganic carbon.

**Table V-S3.** Highlights of the productivity measured at the stations studied during the TONGA cruise (austral summer conditions).

Sample	Station 5	Station 8	Station 10	Station 12
Primary productivity	90	< 35	145	<i>n.d.</i>
N <sub>2</sub> fixation	2727	225	1803	<i>n.d.</i>
Max total Chl- <i>a</i>	0.45	0.22	0.38	0.33
Cyanobacteria	70.3 ± 4.4	65.1 ± 7.5	68.6 ± 4.5	65.3 ± 4.6
Coccolithophores	22.9 ± 5.1	22.2 ± 3.6	24.8 ± 3.8	25.4 ± 4.0
Dinoflagellates, diatoms	6.7 ± 3.9	12.7 ± 7.9	6.5 ± 3.3	9.1 ± 4.3

*Note.* Primary production is in  $mmol\ C\ m^{-2}\ d^{-1}$ , dinitrogen (N<sub>2</sub>) fixation is in  $\mu mol\ N\ m^{-2}\ d^{-1}$ . Maximum total chlorophyll-*a* (Chl-*a*) is in  $mg\ m^{-3}$ . The major groups contributing to total Chl-*a* are represented in %. The data presented in this table will be accessible as soon as they are published on the LEFE-CYBER database ([http://www.obs-  
vlfr.fr/proof/php/TONGA/tonga.php](http://www.obs-vlfr.fr/proof/php/TONGA/tonga.php)).



Table V-S4. Boström index values in each cup of the traps and in each sediment slice.

Station	Date/slice	Depth	Fe <sub>cfb</sub>	Al <sub>cfb</sub>	Mn <sub>cfb</sub>	Boström index
-	-/cm	m		wt. %		-
<i>Station 5</i>	11/10/2019	1000-01	0.97	1.01	0.03	50.31
	11/11/2019	1000-02	1.99	2.15	0.05	51.24
	11/12/2019	1000-03	2.44	2.60	0.07	50.87
	11/13/2019	1000-04	0.92	0.96	0.03	50.49
	11/14/2019	1000-05	0.80	0.83	0.03	50.01
	00-01 cm	Seafloor	7.52	6.11	2.78	37.22
	01-03 cm	Seafloor	7.65	6.05	2.09	38.33
	03-05 cm	Seafloor	8.66	7.38	2.58	39.64
	05-10 cm	Seafloor	8.48	7.05	2.35	39.44
	10-15 cm	Seafloor	7.81	7.34	1.54	43.96
<i>Station 10</i>	11/24/2019	200-01	0.47	0.22	0.08	28.61
	11/25/2019	200-02	0.55	0.09	0.10	11.64
	11/26/2019	200-03	0.37	0.17	0.12	26.28
	11/27/2019	200-04	0.28	0.15	0.09	28.66
	11/24/2019	1000-01	3.03	5.88	0.01	65.92
	11/25/2019	1000-02	2.99	6.17	0.01	67.35
	11/26/2019	1000-03	2.87	5.81	0.00	66.93
	11/27/2019	1000-04	2.93	5.79	0.01	66.34
	00-01 cm	Seafloor	7.48	7.38	1.78	44.37
	01-02 cm	Seafloor	7.69	7.50	1.65	44.54
	02-03 cm	Seafloor	7.84	7.63	1.69	44.47
	03-04 cm	Seafloor	7.67	7.30	1.58	44.11
	04-05 cm	Seafloor	7.51	6.28	1.46	41.19
	05-06 cm	Seafloor	8.07	7.53	1.54	43.95
	06-07 cm	Seafloor	8.02	7.67	1.49	44.64
	07-08 cm	Seafloor	7.90	7.58	1.36	45.01
	08-09 cm	Seafloor	7.83	7.65	1.43	45.21
	09-10 cm	Seafloor	7.66	7.52	1.49	45.10
	10-11 cm	Seafloor	7.41	7.53	1.46	45.90

	11-12 cm	Seafloor	6.80	7.18	1.23	47.20
	12-13 cm	Seafloor	7.71	7.80	1.49	45.87
	13-14 cm	Seafloor	6.59	7.30	1.50	47.42
	14-16 cm	Seafloor	6.27	7.40	1.29	49.46
<hr/>						
	12/2/2019	200-01	0.13	0.12	0.006	47.00
	12/16/2019	200-02	0.04	0.02	0.003	34.90
	12/29/2019	200-03	0.73	1.03	0.003	58.39
	1/12/2020	200-04	0.99	1.70	0.003	63.18
	1/26/2020	200-05	0.53	1.02	0.002	65.76
	2/9/2020	200-06	0.69	0.97	0.002	58.25
	2/23/2020	200-07	0.75	0.66	0.003	46.83
	3/8/2020	200-08	2.07	2.44	0.006	54.10
	3/22/2020	200-09	1.73	2.94	0.007	62.86
	4/5/2020	200-10	1.35	2.77	0.006	67.13
	4/19/2020	200-11	1.02	2.42	0.007	70.07
	5/3/2020	200-12	0.89	1.83	0.006	67.15
	5/17/2020	200-13	1.83	3.38	0.008	64.74
	5/31/2020	200-14	2.46	3.10	0.011	55.63
	6/14/2020	200-15	3.64	7.33	0.008	66.80
	6/28/2020	200-16	1.84	0.32	0.003	14.73
	7/12/2020	200-17	1.04	1.50	0.004	58.95
	7/26/2020	200-18	0.20	0.06	0.001	21.44
	8/9/2020	200-19	1.34	2.39	0.003	64.01
	8/23/2020	200-20	0.92	1.21	0.003	56.78
	9/6/2020	200-21	1.68	2.36	0.007	58.26
	9/20/2020	200-22	1.80	2.15	0.004	54.43
	10/4/2020	200-23	1.45	3.09	0.002	68.09
	10/18/2020	200-24	0.91	1.17	0.005	55.89
	12/2/2019	1000-01	0.94	0.63	0.05	38.93
	12/16/2019	1000-02	2.88	3.08	0.10	50.74
	12/29/2019	1000-03	1.49	1.37	0.07	46.72
	1/12/2020	1000-04	1.44	1.64	0.03	52.68

Station 12

---

1/26/2020	1000-05	0.53	0.26	0.05	31.07
2/9/2020	1000-06	0.75	0.54	0.06	39.96
2/23/2020	1000-07	0.77	0.34	0.06	29.36
3/8/2020	1000-08	1.27	1.11	0.09	44.93
3/22/2020	1000-09	0.91	0.61	0.08	38.22
4/5/2020	1000-10	0.71	0.46	0.06	37.42
4/19/2020	1000-11	0.49	0.34	0.04	39.02
5/3/2020	1000-12	0.28	0.15	0.03	32.88
5/17/2020	1000-13	0.52	0.45	0.05	43.85
5/31/2020	1000-14	0.05	0.05	0.01	48.61
6/14/2020	1000-15	0.35	0.14	0.03	26.98
6/28/2020	1000-16	0.25	0.25	0.02	48.04
7/12/2020	1000-17	0.27	0.34	0.02	53.71
7/26/2020	1000-18	0.33	0.31	0.03	46.07
8/9/2020	1000-19	0.69	0.62	0.05	45.65
8/23/2020	1000-20	0.04	0.04	0.00	50.44
9/6/2020	1000-21	0.18	0.17	0.01	47.50
9/20/2020	1000-22	0.50	0.45	0.04	45.70
10/4/2020	1000-23	2.85	2.53	0.20	45.33
10/18/2020	1000-24	0.63	0.46	0.04	40.57
00-01 cm	Seafloor	5.75	4.17	13.83	17.56
01-02 cm	Seafloor	6.09	4.47	15.16	17.37
02-03 cm	Seafloor	6.77	4.92	17.49	16.87
03-04 cm	Seafloor	7.71	5.70	20.26	16.92
04-05 cm	Seafloor	6.82	4.67	17.82	15.92
05-06 cm	Seafloor	6.66	4.83	17.30	16.77
06-07 cm	Seafloor	6.88	5.00	19.38	16.00
07-08 cm	Seafloor	6.98	5.05	20.13	15.69
08-09 cm	Seafloor	6.83	5.13	20.00	16.05
09-10 cm	Seafloor	6.96	4.92	19.87	15.49
10-11 cm	Seafloor	6.76	4.80	19.88	15.26
11-12 cm	Seafloor	7.14	4.65	18.40	15.39

---

	12-13 cm	Seafloor	6.88	4.81	19.27	15.54
	13-14 cm	Seafloor	3.51	2.35	9.75	13.41
	14-15 cm	Seafloor	3.66	3.61	18.33	14.10
	00-01 cm	Seafloor	6.12	6.63	5.59	36.16
	01-03 cm	Seafloor	6.69	7.15	4.99	37.98
<b>Station 8</b>	03-05 cm	Seafloor	6.45	7.05	4.55	39.06
	05-10 cm	Seafloor	6.44	6.99	4.34	39.35
	10-15 cm	Seafloor	6.13	7.33	6.15	37.37
	>>15 cm	Seafloor	5.64	7.08	6.45	36.93

*Note.* The concentrations in calcium-carbonate-free basis (*cfb*) of the elements used for the calculation of the index ( $Al_{cfb}$ ,  $Fe_{cfb}$ ,  $Mn_{cfb}$ ) are also represented.